

**Ab Initio-SCF- und CI-Berechnung
von Elektronenzuständen des Azetylenmoleküls**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Wolf-Ekkehard Kammer
aus Laubach

Gießen 1970

1971

Ab Initio-SCF- und CI-Berechnung von Elektronenzuständen des Azetylenmoleküls

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen



vorgelegt von

Wolf-Ekkehard Kammer
aus Laubach

Gießen 1970



D 26

Dekan: Prof. Dr. G. Eder

- I. Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peyerimhoff
- II. Berichterstatter: Prof. Dr. B. Kockel

Tag der mündlichen Prüfung: 8. 1. 1971

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I Einführung	1
II Ab initio-Berechnungen von Elektronen- zuständen des Azetylenmoleküls	
1) Die verwendeten Rechenmethoden	3
2) SCF-Rechnungen mit unverändertem Atom- basissatz	12
3) CI-Testrechnungen	23
4) SCF-Rechnungen mit flexiblerem Basissatz	29
5) Ergebnisse der CI-Rechnungen	44
6) Variation des C-C-Kernabstandes	62
7) Nichtplanare Zustände	72
8) Rydberg-Zustände	81
III Zusammenfassung	91
Literaturverzeichnis	93
IV Anhang: Dichteverteilungen der Molekül- orbitale und Gesamtdichte von C_2H_2	95

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tabelle 1: Der Basissatz	16
2: Symmetrieeigenschaften der Molekül-orbitale und der Elektronenzustände	18
3: Molekülorbitalenergien und Gesamtenergien der SCF-Grundzustände bei unverändertem Atombasissatz	20
4: SCF-MO-Koeffizienten der Gaußgruppen bei unverändertem Atombasissatz	21
5: SCF-Energien für den Grundzustand und für doppelt angeregte Singulettzustände	22
6: Vertikale Anregungsenergien der Zustände in Abbildung 2	28
7: Molekülorbitalenergien und Gesamtenergien bei SCF-Berechnung der Grundzustände mit 24 Gaußgruppen	32
8: SCF-MO-Koeffizienten für 24 Gaußgruppen	34
9: CI-Energien der Anregungszustände	45
10: CI-Wellenfunktionen	46
11: CI-Wellenfunktionen für Zustände mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie	52
12: Berechnete Anregungsenergien, Zuordnung der experimentellen Daten	56
13: CI-Energien der Zustände 1^3A_g und 2^1A_g	61
14: Abhängigkeit der Orbitalenergien und der SCF-Energien von R_{CC}	63
15: Abhängigkeit der SCF-MO-Koeffizienten von R_{CC}	64
16: CI-Energien in Abhängigkeit von R_{CC}	66
17: Berechnete und experimentelle Daten des 1^1A_u -Zustands	68
18: Orbitalenergien und SCF-Energie des Grundzustands in Abhängigkeit von dem Torsionswinkel β	73

Tabelle 19: SCF-MO-Entwicklungskoeffizienten für nichtplanare Zustände	74
20: CI-Energien nichtplanarer Zustände	75
21: CI-Wellenfunktionen der Zustände $1^3B_u-1^3B$ und $2^3B_u-2^3B$	78
22: Molekülorbitalenergien und Gesamtenergie bei SCF-Berechnung des Grundzustands mit 32 Gaußgruppen	83
23: SCF-MO-Entwicklungskoeffizienten für 32 Gaußgruppen	84
24: Rydberg-Zustände	87
25: Zuordnung der Rydberg-Zustände	89

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Koordinatensysteme für C_2H_2 in C_{2h} - und C_{2v} -Symmetrie	14
2: Ergebnisse der CI-Testrechnung	26
3: SCF-Energien für vier Konfigurationen	39
4: Gesamtenergie von C_2H_2 im Grundzustand und in angeregten Zuständen	44a
5: Trans- und Cis-Normalschwingungen von C_2H_2	53
6: CI-Energien in Abhängigkeit von R_{CC}	67
7: Nichtplanare Zustände	76



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545914_0002

I Einführung

Die elektronische Struktur des Azetylenmoleküls im Grundzustand ist schon mit einer ganzen Reihe von semiempirischen und theoretisch approximativen und exakten Rechnungen untersucht worden (1-13). Das Azetylen diente dabei oft als Testobjekt für verschiedene Methoden zur Berechnung von Gesamtenergie, Bindungsenergie, Bindungsabständen und Ladungsverteilung.

Obwohl auf der Grundlage der qualitativen Molekülorbitaltheorie schon lange vorausgesagt worden war (14-17), daß sich die im Grundzustand lineare Kerngeometrie des Azetylens bei Elektronenanregung ändert und obwohl dies auch experimentell für einen angeregten Singulettzustand bewiesen wurde (15, 40), sind die bis jetzt vorliegenden Berechnungen angeregter Zustände des Azetylens fast alle auf die lineare Anordnung der Kerne beschränkt. Dabei weichen die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Reihenfolgen der Terme oft erheblich voneinander ab, und die berechneten Werte der Anregungsenergien streuen ziemlich (18-25). Erst neuere ab initio-Berechnungen liefern Ergebnisse, die im Hinblick auf die Reihenfolge der energetisch niedrigen Anregungszustände übereinstimmen (26). Die Ergebnisse der wenigen Arbeiten, in denen angeregte Zustände mit nichtlinearem Kerngerüst untersucht wurden, widersprechen sich teilweise (27-30). Die Zuordnung der beobachteten Spektren bleibt aber ohne genauere Kenntnis der Geometrie der Anregungszustände unsicher, auch wenn die energetische Lage der Zustände für die lineare Kernanordnung bekannt ist. Der eine, experimentell genau untersuchte Anregungszustand zeigt z.B. eine wesentliche Veränderung der Kerngeometrie gegenüber dem linearen Grundzustand (der C-C-H-Winkel ändert sich um 60° , der C-C-Abstand nimmt um $0.18 \text{ \AA}$ zu), und die Differenz zwischen der vertikalen Anregungsenergie und der O-O-Übergangsenergie dieses Zustands ist größer als 1 eV.

Ein Teil des UV-Absorptionsspektrums von Azetylen ist wegen der Kompliziertheit und der geringen Intensität der Banden, sicher aber auch wegen der mangelnden theoretischen Information über die zugehörigen Anregungszustände noch nicht zugeordnet. Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, mit einer ab initio-SCF- und CI-Rechnung auf der Basis von Gaußschen Lobe-Funktionen (31-33) die Energie des Azetylenmoleküls im Grundzustand und in angeregten Zuständen für lineare und für nichtlineare Kernanordnungen zu bestimmen, die erhaltenen Ergebnisse anhand der gesicherten experimentellen Daten zu testen und dann Anhaltspunkte für eine Zuordnung der noch nicht analysierten experimentellen Daten zu liefern.

II Ab initio-Berechnungen von Elektronenzuständen des Azetylenmoleküls

1) Die verwendeten Rechenmethoden

Die Gesamtenergie des Azetylenmoleküls soll im Grundzustand und in angeregten Zuständen für verschiedene Geometrien des Kerngerüsts berechnet werden. Es ist dabei wünschenswert, daß die Energie für verschiedene Elektronenzustände mit dem gleichen Grad der Genauigkeit berechnet wird und daß die Genauigkeit auch für alle betrachteten Kernanordnungen gleichbleibt. Um diesem Ziel wenigstens nahe zu kommen, wird zur Berechnung der Energie das ab initio-Hartree-Fock-Verfahren in der Roothaanschen SCF-LCAO-MO Form (Self consistent field molecular orbitals of linearly combined atomic orbitals) mit anschließender Konfigurationenwechselwirkung verwendet (configuration interaction, abgekürzt: CI). Das Charakteristische einer ab initio-Rechnung besteht darin, daß alle vom Hamiltonoperator $\underline{H}$ in Born-Oppenheimer-Näherung herrührenden Energieteile exakt berechnet und berücksichtigt werden und daß außer den durch $\underline{H}$ gegebenen Naturkonstanten, der Elektronenzahl und den Parametern der vorgegebenen Kerngeometrie keine weiteren, z.B. empirisch erhaltenen Konstanten in das Berechnungsverfahren eingebracht werden.

Bezüglich der Ableitung des SCF-LCAO-MO-Verfahrens sei auf die Originalarbeiten (34, 35) in der Literatur verwiesen. Hier werden nur die Ansätze und wesentlichen Gleichungen der Methode angegeben.

Die Wellenfunktion für ein n-Elektronensystem mit geschlossenen Schalen wird in Form einer Slaterdeterminante angesetzt:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1 & \dots & \varphi_{n/2} & \dots & \varphi_1 & \dots & \varphi_{n/2} \end{vmatrix} \quad (1.1)$$

Die φ_i sind orthonormale Eielektronenorbitale. In der Schreibweise (1.1) ist die Slaterdeterminante abkürzend durch Angabe von nur einer ihrer Zeilen angegeben, und zwar mit der Vereinbarung, daß auf der linken Seite des dicken

Punktes stehende Funktionen α -Spin haben und rechtsstehende β -Spin. Im Ansatz (1.1) werden das Prinzip der Nichtunterscheidbarkeit einzelner Elektronen und das Antisymmetrieprinzip berücksichtigt. Eine direkte Berechnung der φ_i ist für schwere Atome oder Moleküle praktisch nicht durchführbar. Im Roothaan-Verfahren wird deshalb für die φ_i eine Entwicklung nach den Funktionen eines bekannten Funktionssatzes angesetzt, das heißt

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^m \chi_k c_{ki} \quad (1.2)$$

Die χ_k und die c_{ki} werden hier als reell vorausgesetzt. Dabei ist $m \geq n/2$, und die χ_k sind solche Linearkombinationen von Basisfunktionen, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des betrachteten Atoms oder Moleküls transformieren. Der Erwartungswert der Energie, $E = (\Psi, H \Psi)$ ergibt sich mit (1.1) und (1.2) zu

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_i + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2 J_{ij} - K_{ij}) + V_N \quad (1.3)$$

Mit
$$H_i = \sum_{k=1}^m c_{ik} \left(\chi_k \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\vec{r}} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha}} \right) \chi_l d\vec{r} \right) c_{li}$$

$$= \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m c_{ik} H_{kl} c_{li}$$

$$J_{ij} = \sum_k \sum_l c_{jk} (J_i)_{kl} c_{lj}, \quad K_{ij} = \sum_k \sum_l c_{jk} (K_i)_{kl} c_{lj}$$

$$(J_i)_{kl} = c_{li} c_{ki} \sum_{p,p'} \iint \chi_k(r) \chi_p(r') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \chi_l(r) \chi_{p'}(r') dr dr'$$

$$(K_i)_{kl} = c_{li} c_{ki} \sum_{p,p'} \iint \chi_k(r) \chi_p(r') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \chi_l(r') \chi_{p'}(r) dr dr'$$

Die H_i enthalten die Summen von kinetischer und potentieller Energie von Elektronen mit den Ladungsverteilungen $|\varphi_i(r)|^2$, J_{ij} die Coulomb-Wechselwirkungen von je zwei Elektronen mit den Ladungsverteilungen $|\varphi_i(r)|^2$ und $|\varphi_j(r')|^2$, und K_{ij} enthält die entsprechende Austauschwechselwirkung. N ist die Zahl der Kerne, V_N die Kernwechselwirkungsenergie.

Minimieren der Energie durch Variation der Koeffizienten c_{ki} führt unter der Nebenbedingung, daß die φ_i orthonormiert bleiben sollen, zu den Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen

$$\sum_{i=1}^m F_{kl} c_{li} = \epsilon_i S_{kl} c_{li} \quad \text{für } k=1 \dots m, i=1 \dots n/2 \quad (1.4)$$

F ist die Matrix des Hartree-Fock-Operators mit

$$F_{kl} = H_{kl} + \sum_{i=1}^{n/2} (2(J_i)_{kl} - (K_i)_{kl}) \quad \text{und } S_{kl} = (\chi_k, \chi_l) .$$

Durch orthogonale Transformationen kann (1.4) in das

$$\text{Eigenwertproblem} \quad (F_{kl}^{(d)} - \epsilon_i \delta_{kl}) d_{kl} = 0 \quad (1.5)$$

verwandelt werden. Die Gleichungen (1.5) bilden allerdings ein Pseudoeigenwertproblem, da der Operator F von den Lösungsvektoren (d_{kl}) abhängig ist. (1.5) kann daher nur iterativ gelöst werden. Dazu müssen Sätze von Eigenvektoren (d_{kl}) so lange verbessert werden, bis der mit diesen Vektoren berechnete Hartree-Fock-Operator in (1.5) die Eigenvektoren mit gewünschter Genauigkeit reproduziert ("Selbstkonsistenz"). Die entsprechenden in Bezug auf die Energie optimalen Orbitale $\varphi_i^{\text{HFR}} = \sum_{k=1}^m \chi_k d_{ki}$, die von je zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt sind, beschreiben die optimale Ladungsverteilung dieser Elektronen unter der Wirkung des Kernfeldes und der gemittelten Wechselwirkung mit den anderen Elektronen. Die Orbitalenergien ϵ_i , die $n/2$ kleinsten Eigenwerte von (1.5), sind in guter Näherung jeweils gleich der Ionisierungsenergie für ein Elektron im Orbital φ_i (Koopmansches Theorem). Mit Hilfe der ϵ_i ergibt sich die Gesamtenergie zu

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2 J_{ij} - K_{ij}) + V_N \quad (1.6)$$

Bei direkter, numerischer Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen, die für kleine Systeme durchgeführt werden kann, liegt die berechnete Energie um die sogenannte Korrelationsenergie höher als die um die relativistische Energie reduzierte experimentelle Energie. Dies wird durch den Produktansatz (1.1) hervorgerufen, mit dem die Elektronenkorrelation grundsätzlich nicht vollständig erfaßt werden kann. Eine weitere Verschlechterung des Energiewertes tritt im Roothaan-Verfahren dadurch ein, daß die Orbitale φ_i nach einem endlichen unvollständigen Funktionsatz entwickelt werden. Der gesamte entstehende Fehler beträgt jedoch nur etwa 1% der Gesamtenergie, so daß sich das Verfahren zur Aufklärung von Molekülstrukturen sehr gut bewährt hat. Das Azetylenmolekül soll hier auch in angeregten Zuständen

berechnet werden. Da die meisten dieser Zustände Elektronenkonfigurationen mit offenen Schalen haben, müßte hierzu das erweiterte Roothaansche Verfahren für Systeme mit offenen Schalen verwendet werden (35). Die Berechnung des Grundzustands und der angeregten Zustände mit den beiden Roothaan-Verfahren hätte folgende Nachteile:

a) Man kann nicht alle angeregten Zustände berechnen. Die Methode versagt z. B. für einen Singulettzustand, in dem zwei nichtentartete offene Schalen gleicher Symmetrie besetzt sind.

b) Für Zustände mit offenen Schalen ist der Korrelationsfehler geringer als für solche mit geschlossenen Schalen. Die berechneten Übergangsenergien zwischen Zuständen gleichen Typs (geschlossene Schalen $\rightarrow$ geschlossene Schalen, offene Schalen $\rightarrow$ offene Schalen) sind daher mit einem anderen Fehler behaftet als die Übergangsenergien zwischen Zuständen verschiedenen Typs (geschlossene Schalen $\longleftrightarrow$ offene Schalen).

c) Es kann vorkommen, daß man mit einer Wellenfunktion, die nur aus einer Slaterdeterminante besteht, bei Änderung der Kerngeometrie einen falschen Verlauf der Gesamtenergiefläche erhält. Ein konkretes Beispiel hierfür wird in Abschnitt 4 auftreten. Mit dem Verfahren der Konfigurationenwechselwirkung (CI) können die unter a) und c) aufgeführten Schwierigkeiten ganz, die unter b) stehenden teilweise überwunden werden. Die Wellenfunktion wird hierbei in der Form

$$\Psi = \sum_{k=1}^N c_k \Psi_k \quad (1.7)$$

angesetzt, wobei die Ψ_k Slaterdeterminanten für verschiedene Elektronenkonfigurationen des Moleküls sind und N eine möglichst große Zahl ist (im Idealfall: $N \rightarrow \infty$).

Minimieren des Erwartungswertes der Energie, $E = \frac{(\Psi, H \Psi)}{(\Psi, \Psi)}$

durch Variation der Koeffizienten c_k führt zu dem Säkularproblem

$$\det (H_{1k} - E \delta_{1k}) = 0 \quad (1.8)$$

mit $H_{1k} = (\Psi_1, H \Psi_k)$ und $(\Psi_1, \Psi_k) = \delta_{1k}$. Die Eigenwerte E_n von (1.8) sind Näherungswerte für Energien des Moleküls in verschiedenen Elektronenzuständen, die Eigenvektoren (c_k^n) liefern die auf der Basis der Ψ_k bestmögliche Wellenfunktion dieser Zustände.

Eine Schwierigkeit des CI-Verfahrens liegt in dem Auffinden eines

geeigneten Basissatzes von Molekülorbitalen, aus dem die Slater-determinanten Ψ_k für den Grundzustand und für angeregte Zustände aufgebaut werden können. Löst man die Gleichungen (1.5) mit genügend großem $m > n/2$ z.B. für den Grundzustand des Moleküls, so erhält man neben den $n/2$ im Grundzustand besetzten Orbitalen ("GSMO's") noch $m-n/2$ sogenannte virtuelle Orbitale (VMO). Sie bilden zusammen mit den GSMO's einen orthonormalen Funktionssatz, den man als Basis für die Ψ_k in (1.7) verwenden kann. Bei einem vollständigen CI, d.h. einem CI, bei dem (1.7) alle Ψ_k enthält, die auf der GSMO+VMO-Basis gebildet werden können, hängen die errechneten Energiewerte E_n nur von der Flexibilität des Funktionssatzes der (χ_k) in (1.2) ab, d.h., die Art des verwendeten MO-Basissatzes beeinflusst die CI-Ergebnisse nicht. Ein vollständiges CI ist jedoch praktisch meist nicht durchführbar (Beispiel: bei einer vollständigen CI-Rechnung für Azetylen mit 10 Orbitalen (7 besetzt im Grundzustand, 3 virtuelle MO's) würden in (1.7) 14400 Slaterdeterminanten (z-Komponente des Spins = 0) auftreten). Bei einem stark beschränkten CI, bei dem nach bestimmten Gesichtspunkten die meisten Terme in (1.7) nicht berücksichtigt werden, kann aber die Verwendung eines GSMO+VMO-Basissatzes zur Berechnung angeregter Zustände sehr ungünstig werden. Da die GSMO's und VMO's als Lösungen von (1.5) für den Grundzustand beide nicht die Umordnung der Elektronenhülle nach einer Anregung beschreiben können, repräsentiert eine Wellenfunktion, die nur aus wenigen Determinanten oder im Extremfall nur aus einer Konfiguration besteht, einen angeregten Zustand sehr schlecht (Beispiel: Bei dem polaren Molekül H_2CO findet bei Elektronenanregung eine beträchtliche Ladungsverschiebung statt, die von den bei einer Grundzustandsberechnung erhaltenen VMO's überhaupt nicht erfaßt wird. Mit einem sehr beschränkten CI auf GSMO+VMO-Basis erhält man daher für einen angeregten Zustand, der experimentell als nicht eben ermittelt wurde, eine wie im Grundzustand ebene Geometrie (36)).

Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Schwierigkeit zu überwinden:

- 1.) Es wird ein zwar nicht vollständiges aber sehr großes CI durchgeführt.

- 2.) Der MO-Basissatz wird verbessert. Dies ist z.B. dadurch erreichbar, daß man für die wichtigsten interessierenden angeregten Zustände SCF-Rechnungen durchführt und dann für jeden

dieser Zustände auf der Basis der eigenen, optimalen MO-Basis eine CI-Rechnung anschließt. Hierbei wird der unter b) aufgeführte Mangel der SCF-Verfahren praktisch kompensiert und die errechneten Anregungsenergien stimmen sehr gut mit den experimentellen überein (36).

In der vorliegenden Arbeit wird nach 1.) verfahren. Für jede betrachtete Kernanordnung wird zunächst eine SCF-Berechnung des Grundzustandes durchgeführt und dann auf der erhaltenen MO-Basis (GSMO+VMO) eine volle CI-Rechnung angeschlossen. Ein volles CI unterscheidet sich vom vollständigen CI dadurch, daß einige der stabilsten im Grundzustand doppelt besetzten MO's zu einem "Core" zusammengefaßt und Elektronenanregungen aus diesem Core nicht berücksichtigt werden. Es ist klar, daß mit diesem Verfahren die am Anfang dieses Abschnitts beschriebenen Ziele insofern nicht erreicht werden, als die CI-Wellenfunktion für den Grundzustand jeweils eine etwas höhere Güte hat als die Wellenfunktionen aller angeregten Zustände. Außerdem sind die Wellenfunktionen für niedrigere angeregte Zustände besser als für höhere. Man kann bei dem verwendeten Verfahren nur sagen, daß die berechneten Anregungsenergien obere Grenzen der experimentellen Werte sind. Für nicht zu hoch angeregte Zustände kann man aber im Hinblick auf die Reihenfolge der Zustände und ihr Verhalten gegenüber Geometrieänderungen des Kerngerüsts zuverlässige Ergebnisse erwarten.

Ein weiteres Problem bei der praktischen Durchführung des CI-Verfahrens liegt in der Erzeugung von Zustandsfunktionen aus einer großen Determinantenbasis. Eine Zustandsfunktion hat folgende Eigenschaften:

a) Sie ist Eigenfunktion zu allen mit dem Hamiltonoperator in Born-Oppenheimer-Näherung vertauschbaren Operatoren, denen eine observable Eigenschaft des Molekülzustandes entspricht. Dies sind die Spinoperatoren $\underline{S}^2$ und $\underline{S}_z$, bei linearen Molekülen außerdem $\underline{L}_z$ (Komponente des Drehimpulses der Elektronenhülle in Richtung der Molekülachse) und $\underline{R}$ (Koordinatenreflexion an einer die Molekülachse enthaltenden Ebene) und bei symmetrischen linearen Molekülen $\underline{I}$ (Inversion am Molekülzentrum).

β) Sie transformiert sich nach einer irreduziblen Darstellung

der Punktgruppe des Moleküls. Für lineare Moleküle ist $\beta)$ schon in $\alpha)$ enthalten.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Erzeugung von Zustandsfunktionen die von Bunker und Peyerimhoff (37) vorgeschlagene Diagonalisierungsmethode angewendet. Dieses Verfahren arbeitet folgendermaßen:

A) Zustandsfunktionen für Moleküle mit Abelschen Punktgruppen (Punktgruppen mit n nichtentarteten irreduziblen Darstellungen)

Der Basissatz (Ψ_k) besteht aus Determinanten, die Eigenfunktionen zu S_z sind mit dem Eigenwert $m_s = 0$ bei gerader Elektronenzahl, und mit $m_s = 1/2$ (oder $-1/2$) bei ungerader Elektronenzahl. Auf diese Weise erhält man mit dem einen Basissatz (Ψ_k) alle möglichen Zustände des Gesamtspins, jeweils dargestellt durch eine Komponente mit $\langle S_z \rangle = 0$ bzw. $1/2$.

Da sich in (1.2) die einzelnen MO's nach irreduziblen Darstellungen transformieren, ist auch jede Determinante Ψ_k bereits eine Symmetriefunktion. Die Darstellung, nach der sie sich transformiert, ist durch das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen in Ψ_k auftretenden MO's eindeutig gegeben und kann durch eine Zahl p gekennzeichnet werden ($1 \leq p \leq l$, $1 \leq n$; $l < n$, falls bei den Ψ_k nicht alle irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe auftreten). Aufgrund der totalen Symmetrie des H -Operators und des Orthogonalitätstheorems für Symmetriefunktionen zerfällt die Determinantenbasis (Ψ_k) damit bereits in l bezüglich H nicht wechselwirkende Unterräume (Ψ_k^p). In jedem Unterraum (Ψ_k^p) werden nun die Determinanten, die zu einer Elektronenkonfiguration gehören, zu einer Kategorie zusammengefaßt. Die Zahl der Determinanten in einer Kategorie der k -ten Konfiguration ist

$$z_k = \binom{n_0}{n_\alpha} \quad (1.9)$$

Dabei ist n_0 die Zahl der offenen Schalen der entsprechenden Elektronenkonfiguration und n_α die Zahl der den offenen Schalen zugehörigen MO's, die mit α -Spin auftreten können (Bei Determinanten zu $m_s = 0$ ist also

$$z_k = \binom{n_0}{n_0/2} \quad).$$

Kategorien mit gleichem z_k bilden eine Superkategorie. Im nächsten Schritt wird auf der Basis der Determinanten je einer aus

jeder Superkategorie herausgegriffenen Kategorie die $\underline{S}^2$ zugeordnete Matrix gebildet und diagonalisiert. Die erhaltenen orthonormalen Eigenvektoren (c_i^s) liefern dann Zustandsfunktionen

$$\psi_k^{ps} = \sum_{i=1}^{2K} c_i^s \psi_{k,i}^p \quad (1.10)$$

Sorgt man nun dafür, daß die Spinverteilung der MO's für alle Kategorien einer Superkategorie die gleiche Struktur hat wie für die herausgegriffene Kategorie, so kann man die Eigenvektoren (c_i^s) für jede Kategorie einer Superkategorie verwenden. D.h., $\underline{S}^2$ muß für jede Superkategorie nur einmal diagonalisiert werden. Die Gesamtzustandsfunktionen, die also Eigenfunktionen zu $\underline{S}^2$ mit dem Eigenwert $s(s+1)$ sind und sich nach der p-ten irreduziblen Darstellung der Punktgruppe des Moleküls transformieren, werden dann in der Form:

$$\psi^{ps} = \sum_k c_k \psi_k^{ps} \quad (1.11)$$

angesetzt. Sie liefern die größtmögliche Faktorisierung der Säkulargleichung (1.8).

B) Zustandsfunktionen für Moleküle mit Nicht-Abelschen Punktgruppen.

Die Punktgruppe des Moleküls sei G. Man sucht zunächst eine solche Abelsche Untergruppe g von G, daß jede entartete irreduzible Darstellung Γ^α von G in verschiedene irreduzible Darstellungen der Abelschen Untergruppe g zerfällt. Das heißt die Partnerfunktionen $f^{\alpha,i}$ ($i=1 \dots n$) zu einer n-fach entarteten irreduziblen Darstellung Γ^α von G transformieren sich jeweils nach einer irreduziblen Darstellung Γ^p von g und lassen sich durch die Zahl p eindeutig kennzeichnen, also $f^{\alpha,i} = f^{\alpha,p}$ ($p=1 \dots n$). Die Abelsche Untergruppe g heißt dann "differenzierende Abelsche Untergruppe" (37). Man führt dann die den CI-MO-Basissatz erzeugende SCF-Rechnung mit der Symmetrie der Abelschen Untergruppe g durch und verfährt bis zur Diagonalisierung von $\underline{S}^2$ genau so wie in Fall A. Allerdings ist die Zahl der Determinanten in einer Kategorie jetzt im allgemeinen nicht mehr durch die einfache Formel (1.9) gegeben, da bei entarteten MO's mehr als eine Ortsfunktion zu einer offenen Schale gehören können.

Die im Fall B erhaltenen Funktionen ψ_k^{ps} sind noch keine Zustandsfunktionen, weil sie sich noch nicht nach irreduziblen Darstellungen von G transformieren. Um Zustandsfunktionen zu

erhalten, wird nun die Matrix eines geeigneten Symmetrieoperators $\underline{R}$ auf der Basis der Ψ_k^{ps} gebildet und diagonalisiert. Bei der Auswahl von $\underline{R}$ müssen zwei Bedingungen erfüllt werden:

i) der Operator $\underline{R}$ darf kein Element der differenzierenden Abelschen Untergruppe g sein. Wäre nämlich $\underline{R}$ aus g , so wäre $\underline{R}$ bereits diagonal. Eine von der Identität verschiedene Transformation der Basis (Ψ_k^{ps}) wird daher durch Diagonalisierung von $\underline{R}$ nur herbeigeführt, wenn der entsprechende Operator $\underline{R}$ nicht aus g ist.

ii) Die Eigenwerte von $\underline{R}$ müssen alle verschieden sein. Die Matrix dR ist diagonal auf der Basis von Funktionen $\Psi_k^{\alpha ps}$, die sich nach irreduziblen Darstellungen Γ^α von G transformieren. Ihre Elemente sind:

$$({}^dR)_{kk'} = (\Psi_k^{\alpha ps}, \underline{R} \Psi_{k'}^{\alpha' ps}) = \Gamma_{pp}^\alpha \delta_{kk'}, \quad (1.12)$$

Γ_{pp}^α sind Diagonalelemente der irreduziblen Darstellungsmatrizen von G . Die Matrix dR und die auf der Basis (Ψ_k^{ps}) berechnete Matrix $\underline{R}$ und die zu beiden gehörenden Eigenvektoren unterscheiden sich durch unitäre Transformationen. Eine Mischung von Eigenvektoren von dR , die zu verschiedenen α gehören, kann bei einer unitären Transformation dann und nur dann auftreten, wenn diese Vektoren gemeinsame Eigenwerte haben. Eine solche Mischung kann also nicht eintreten, wenn die Γ_{pp}^α für verschiedene α verschieden sind, d.h., wenn die Bedingung ii erfüllt ist. In diesem Falle liefert die Diagonalisierung von $\underline{R}$ auf der Basis (Ψ_k^{ps}) sofort Zustandsfunktionen

$$\Psi_k^{\alpha ps} = \sum_{i=1}^{z_K} c_i^\alpha \Psi_{k_i}^{ps}$$

und ihre Zugehörigkeit zur Darstellung Γ^α von G ist an ihrem Eigenwert Γ_{pp}^α eindeutig zu erkennen. Die CI-Zustandsfunktionen werden dann wieder als Linearkombinationen über alle vorkommenden Elektronenkonfigurationen angesetzt:

$$\Psi^{\alpha ps} = \sum_K c_K \Psi_K^{\alpha ps}$$

Die grundlegende Idee für das beschriebene Verfahren besteht also darin, daß ähnlich wie bei einem Atom, für das man Zustandsfunktionen durch Diagonalisierung von $\underline{S}^2$ und $\underline{L}^2$ ($\underline{L}$ = Operator des Drehimpulses der Elektronenhülle) erhalten kann, Zustandsfunktionen für ein Molekül durch Diagonalisierung von $\underline{S}^2$ und eines Operators der räumlichen Symmetrie gefunden werden können.

Es ist klar, daß das Diagonalisierungsverfahren gegenüber einer Projektionsoperatorentechnik um so vorteilhafter wird, je mehr Symmetrieelemente die Punktgruppe G des Moleküls enthält. Denn es müssen immer nur die zwei Operatoren $\underline{S}^2$ und $\underline{R}$ auf Slaterdeterminanten angewendet werden. Die Matrixelemente von $\underline{S}^2$ und $\underline{R}$ lassen sich leicht berechnen, die entstehenden Matrizen sind von kleiner Dimension und lassen sich auf einer elektronischen Rechenanlage sehr schnell diagonalisieren. Differenzierende Abelsche Untergruppen und zur Diagonalisierung geeignete Operatoren $\underline{R}$ sind für die bei Molekülen vorkommenden Punktgruppen in der Arbeit (37) aufgeführt. Ein explizites Beispiel für die Durchführung des Verfahrens wird im Abschnitt 3 der vorliegenden Arbeit angegeben.

2) SCF-Rechnungen mit unverändertem Atombasissatz

Bei der Untersuchung der Elektronenzustände des Azetylenmoleküls ist die Klärung folgender Fragen interessant:

- a) Gibt es Zustände, die bei nichtlinearer Kernanordnung stabiler sind als bei linearem Kerngerüst?
- b) Falls es derartige Zustände mit planarer Kerngeometrie gibt, liegen sie dann in trans-gewinkelter oder in cis-gewinkelter Anordnung der Kerne vor oder kommen beide Formen vor?
- c) Gibt es Zustände mit nichtplanarer Kerngeometrie?

Die Ergebnisse der in der Literatur vorliegenden Arbeiten geben auf die Fragen a und b widersprüchliche Antworten. Das Problem c ist bisher noch nicht untersucht worden.

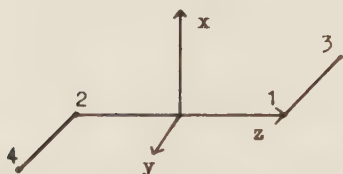
Howard und King (27) machten den ersten Versuch, Azetylen für gewinkelte ebene Kerngeometrien zu berechnen. Mit ihrer SCF- und CI-Rechnung, in der allerdings nur sechs Valenzelektronen explizit berücksichtigt wurden, fanden sie, daß der niedrigste zu einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung gehörende trans-gewinkelte 1^1A_u -Zustand (C_{2h} -Symmetrie) für einen C-C-H-Win-

kel von 120° niedrigere Energie hat als der korrespondierende lineare $1^1\Sigma_u^-$ -Zustand. Der entsprechende Cis-Zustand 1^1A_2 (C_{2v} -Symmetrie) lag dagegen energetisch höher als der $1^1\Sigma_u^-$ -Zustand. Außerdem fanden Howard und King, daß die trans- und cis-gewinkelten Zustände 1^1B_u bzw. 1^1B_1 stabiler sind als der zugehörige lineare $1^1\Delta_u$ -Zustand. Die entsprechenden berechneten Übergangsenergien lagen im Bereich der ersten beiden Absorptionsbanden von C_2H_2 .

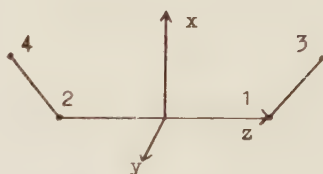
Kroto und Santry (29, 30) kamen mit zwei semiempirischen Rechnungen bezüglich des $(1^1A_u-1^1\Sigma_u^--1^1A_2)$ -Zustandes qualitativ zu dem gleichen Resultat wie Howard und King. Die von ihnen berechnete Anregungsenergie ist jedoch mehr als doppelt so groß wie die in der Arbeit von Howard und King (27). Im Gegensatz zu Howard und King erhielten Kroto und Santry für den $1^1\Delta_u$ -Zustand nur eine Stabilisierung bei Cis-Winkelung. Der einzige Versuch, mit einer alle Elektronen einschließenden SCF-Rechnung nichtlineare Zustände von C_2H_2 zu berechnen, scheint die Arbeit von Burnelle (28) zu sein. Burnelle berechnete eine Potentialkurve für den $(1^1A_u-1^1\Sigma_u^--1^1A_2)$ -Zustand (C-C-H-Winkel 60° trans bis 60° cis) und erhielt im Widerspruch zu den beiden vorher genannten Arbeiten ein Minimum der Potentialkurve für den linearen $1^1\Sigma_u^-$ -Zustand. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß Burnelle Drei- und Vierzentrenintegrale über Funktionen seiner STO-Basis mit der Mulliken-Näherung approximiert. Der Verfasser der vorliegenden Arbeit hat bei einer Berechnung von Dreizentrenintegralen über STO's gezeigt (38), daß die Mulliken-Näherung zu erheblichen Fehlern in den Beträgen dieser Integrale führen kann, die einen Fehler in der Gesamtenergie verursachen, der die Größenordnung der Anregungsenergien der niedrigsten angeregten Zustände von C_2H_2 erreicht. Eine Änderung des Fehlers der Mulliken-Näherung bei Winkelung des Moleküls könnte daher durchaus eine an sich vorhandene Tendenz zur Erniedrigung der Gesamtenergie überdecken und ein Minimum der Energie für die lineare Konformation vortäuschen.

Um zu erfahren, wie sich Elektronenzustände von C_2H_2 gegenüber einer Veränderung der linearen Kerngeometrie verhalten, wenn sie gemäß Abschnitt 1 exakt berechnet werden, wird die

Abbildung 1: Koordinatensysteme für C_2H_2 in C_{2h} - und C_{2v} -Symmetrie



C_{2h} -Symmetrie, Trans-Winkelung



C_{2v} -Symmetrie, Cis-Winkelung

An den Zentren 1 und 2 sitzen die C-Kerne, an 3 und 4 die Protonen.

vorliegende Arbeit mit einigen sondierenden Rechnungen begonnen:

1.) Für den linearen Grundzustand wird eine SCF-Rechnung durchgeführt. Als Kernabstände werden dabei die experimentell ermittelten Werte genommen (39). Sie lauten:

$R_{CC} = 2.282$ a.u. , $R_{CH} = 2.002$ a.u. ; 1 a.u. = $5.2918 \cdot 10^{-9}$ cm

2.) Die C-H-Bindungen werden bei einer symmetrischen Trans-Winkelung 20 und 40 Grad aus der linearen Anordnung herausgedreht und dabei jeweils SCF-Rechnungen für den Grundzustand ausgeführt. Die Kernabstände werden konstant gehalten.

3.) Ganz entsprechend wird bei einer symmetrischen Cis-Winkelung von 20° und 40° verfahren.

4.) Für die Kernanordnungen 1.) bis 3.) werden einige doppelt angeregte Singulettzustände mit geschlossenen Schalen berechnet.

5.) An die SCF-Rechnungen 1.) bis 3.) wird ein CI-Verfahren angeschlossen (Siehe Abschnitt 3).

Abbildung 1 zeigt die den Rechnungen zugrunde gelegten Koordinatensysteme.

Zur Entwicklung der Molekülorbitale werden als Basisfunktionen Atomfunktionen verwendet, die ihrerseits nach Gaußschen Lobe-Funktionen entwickelt sind (31, 32, 33, 7). Eine s-artige Atomgruppenfunktion hat die Form:
$$\phi_{si} = \sum_j c_{ij} f_j^s$$

wobei $f_j^s = (2b_j/\pi)^{3/4} \exp(-b_{ij}r^2)$ ist. r ist dabei der Abstand vom Atomkern. Für eine p-artige Gruppe gilt:

$$\phi_{pi} = \sum_j c_{ij} f_j^p \quad \text{mit}$$

$$f_j^p = N^{-1} (2b_j/\pi)^{3/4} (\exp(-b_{ij}r_{j1}^2) - \exp(-b_{ij}r_{j2}^2))$$

N ist die Normierungskonstante.

f_j^p approximiert eine p-Funktion als Kombination zweier s-artiger Funktionen, die an zwei sich bezüglich des Atomkerns im Abstand $2d_j = |\vec{r}_{j1} - \vec{r}_{j2}|$ gegenüberliegenden Punkten, den Lobe-Zentren, zentriert sind. d_j heißt Lobe-Abstand, die Richtung zum Lobe-Zentrum wird durch den Lobe-Vektor festgelegt. Die Funktionen an den Kohlenstoffatomen sind mit den von Whitten (33) angegebenen Gaußgruppenfunktionen identisch, die Gaußentwicklung der Wasserstoff-Funktionen ist aus einer Azetylenberechnung von Buenker und Peyerimhoff übernommen worden (7). Tabelle 1 zeigt den verwendeten Atomgruppenbasissatz. Die erste dreikomponentige s-Gruppe am C-Atom besteht aus sehr kurzreichweitigen Funktionen. Sie sollen das gegenüber Slater-Funktionen schlechtere Verhalten der Gaußfunktionen in Kernnähe verbessern. Die zweite s-Gruppe hat vier Komponenten mit kurzer bis mittlerer Reichweite, die dritte Gruppe enthält drei Funktionen mittlerer bis langer Reichweite. Die p-Gruppe besteht aus zweimal 5 Komponenten. Die d_j in Tabelle 1 sind die Lobe-Abstände. An den Wasserstoffatomen wird eine fünfkomponentige Gauß-Entwicklung der 1s-Funktion verwendet. Für C_2H_2 enthält der Basissatz damit insgesamt 60 einzelne Gaußfunktionen, die in 14 Atomgruppen zusammengefaßt sind. Für die σ -Molekülorbitale stehen im SCF fünf freie Koeffizienten zur Variation zur Verfügung.

Die praktische Durchführung der SCF-Rechnungen erfolgt mit von Buenker, Peyerimhoff und Whitten stammenden Rechenprogrammen. Dabei wird in folgenden Schritten vorgegangen:

a) Die Rechnungen 1.) bis 4.) werden in zwei Gruppen von Rechnungen zerlegt, die durch die beiden verschiedenen Symmetrien des Kerngerüsts, C_{2h} und C_{2v} , gegeben sind. Der lineare Fall wird als Grenzfall der C_{2h} -Symmetrie behandelt. Für jede Gruppe wird ein sogenanntes Label-Band hergestellt, ein Magnetband, das die Information darüber enthält, welche Energieintegrale aus Symmetriegründen Null sind und welche wegen der geringen räumlichen Überlappung kleiner als eine vorgegebene Schranke

Tabelle 1: Der Basissatz

ϕ_{s1}	$b_1 j$	159.62738037	781.64945984	2548.72558588		
	$c_1 j$	1.00000000	0.13439400	0.03237879		
ϕ_{s2}	$b_2 j$	17.18925118	7.05908918	2.52692944	41.84268904	
	$c_2 j$	1.00000000	1.86507000	1.10903000	0.63078000	
ϕ_{s3}	$b_3 j$	0.14804924	0.47349750	4.93435138		
	$c_3 j$	1.00000000	1.14118800	-0.15846629		
ϕ_{p1}	$b_4 j$	19.06602335	5.07201254	1.43047583	0.41424804	0.12162200
	$c_4 j$	1.00000000	9.21132459	62.76061392	208.05835342	216.67693901
	d_j	0.05909909	0.06466585	0.07498752	0.08456304	0.09899098
ϕ_h	$b_5 j$	2.29560000	0.65170000	0.20594000	64.78692000	9.91954000
	$c_5 j$	1.00000000	2.47509000	1.89710000	0.03154000	0.22825000

(10^{-14}) werden. Das Label-Band wird durch Berechnung der Energieintegrale über einkomponentige Gaußgruppen erhalten, wobei jede Gruppe die Gaußfunktion mit dem kleinsten der in der vollständigen Gruppe vorhandenen Exponenten enthält. Anhand des Label-Bandes werden dann nur die von Null verschiedenen Energieintegrale über die vollständigen Gaußgruppen des Basis-satzes berechnet.

b) Die Energieintegrale über Gaußgruppen werden in Integrale über Symmetrieorbitale transformiert. Symmetrieorbitale sind Linearkombinationen von Gaußgruppen, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls transformieren. Tabelle 2 enthält die Charakterentafeln für C_{2h} - und C_{2v} -Symmetrie und die zugehörigen Symmetrieorbitale.

Außerdem ist die Aufspaltung der irreduziblen Darstellungen der linearen $D_{\infty h}$ -Symmetrie in irreduzible Darstellungen der C_{2h} - und C_{2v} - Symmetrien für einzelne MO's und Gesamtzustände angegeben.

c) Im SCF-Rechenprogramm sind die SCF-Gleichungen mit Hilfe der Dichtematrix über Symmetrieorbitale formuliert. Die Matrix des Hartree-Fock-Operators hat dann die Form

$$F_{pq} = H_{pq} + 1/2 \sum_{i,k} D_{ik} \left(2 \iint \chi_p(r) \chi_i(r') \frac{1}{r-r'} \chi_q(r) \chi_k(r') dr dr' - \iint \chi_p(r) \chi_i(r') \frac{1}{r-r'} \chi_q(r') \chi_k(r) dr dr' \right) \quad (2.1)$$

mit der Dichtematrix über Symmetrieorbitale χ_k

$$D_{ik} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{ji} c_{kj} \quad (2.2)$$

Die erste SCF-Rechnung für eine Kernanordnung kann man beginnen mit der Dichtematrix $D_{ik} \equiv 0$, d.h., nach (2.1) mit dem Operator $F_{pq} = H_{pq}$. Es sind dann 20 bis 30 Iterationen notwendig, um eine Konvergenz der SCF-Energie und der Eigenvektoren auf fünf Stellen nach dem Komma zu erzielen. Die Konvergenz wird noch beschleunigt, wenn man bei einigen Iterationsschritten die arithmetisch gemittelte Dichtematrix zweier aufeinander folgender Iterationen weiter verwendet, falls diese eine bessere Energie liefert als die Dichtematrix der letzten Iteration. Die für eine Kernanordnung berechnete optimale Dichtematrix kann dann als nullte Iteration für die SCF-Rechnung der geometrisch benachbarten Kernanordnung verwendet werden. Im vorliegenden Fall waren zur gewünschten Konvergenz dann nur noch 14 Iterationen erforderlich.

Tabelle 2: Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale und der Elektronenzustände

C_{2h}-Charakterentafel

	E	C _{2y}	i	G _h (x,z)
A _g	1	1	1	1
A _u	1	1	-1	-1
B _g	1	-1	1	-1
B _u	1	-1	-1	1

C_{2v}-Charakterentafel

	E	C _{2x}	G _v (x,y)	G _v (x,z)
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	-1
B ₁	1	-1	1	-1
B ₂	1	-1	-1	1

Symmetrieorbitale (s steht für s-artige Gaußgruppe, p für p-artige Gruppe, h ist die Wasserstoffgruppe)

a _g	b _u	a _u	b _g
s ₁ + s ₂	s ₁ - s ₂	p _{y1} + p _{y2}	p _{y1} - p _{y2}
p _{x1} - p _{x2}	p _{x1} + p _{x2}		
p _{z1} + p _{z2}	p _{z1} - p _{z2}		
h ₃ + h ₄	h ₃ - h ₄		

Die Zahlenindizes bezeichnen das Zentrum der Funktionen (Abbildung 1)

a ₁	b ₂	b ₁	a ₂
s ₁ + s ₂	s ₁ - s ₂	p _{y1} + p _{y2}	p _{y1} - p _{y2}
p _{x1} + p _{x2}	p _{x1} - p _{x2}		
p _{z1} + p _{z2}	p _{z1} - p _{z2}		
h ₃ + h ₄	h ₃ - h ₄		

Symmetriekorrelation für Molekülorbitale und Elektronenzustände

C_{2v}(Cis) D_{∞h}(Linear) C_{2h}(Trans)

a ₁	G _g	a _g
b ₂	G _u	b _u
a ₁ + b ₁	π _u	a _u + b _u
a ₂ + b ₂	π _g	a _g + b _g
A ₁	Σ _g ⁺	A _g
A ₂	Σ _u ⁻	A _u
B ₁	Σ _g ⁻	B _g
B ₂	Σ _u ⁺	B _u
A ₂ + B ₂	Π _g	A _g + B _g
A ₁ + B ₁	Π _u	A _u + B _u
A ₁ + B ₁	Δ _g	A _g + B _g
A ₂ + B ₂	Δ _u	A _u + B _u

Außer der Startdichtematrix benötigt man für das SCF-Verfahren nur noch die Daten der Kerngeometrie und die Zahl der in jeder Symmetrie besetzten Molekülorbitale, d.h., die Elektronenkonfiguration. Sie lautet für C_2H_2 im Grundzustand in C_{2v} -Symmetrie: $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(2b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^2$

In C_{2h} -Symmetrie: $(1a_g)^2(1b_u)^2(2a_g)^2(2b_u)^2(3a_g)^2(3b_u)^2(1a_u)^2$

Im linearen Fall gehen beide Konfigurationen über in

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$$

Die Ergebnisse der SCF-Rechnungen 1.) bis 4.) sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengestellt. Tabelle 3 zeigt die Orbitalenergien der im Grundzustand besetzten und der drei untersten nicht besetzten MO's, außerdem die Gesamtenergie und die Zusammensetzung der Gesamtenergie aus potentieller, kinetischer und Coulomb-Energie der Elektronen und der Kernwechselwirkungsenergie. Auch wird überprüft, wie das Virialtheorem erfüllt wird.

Die SCF-Energie des linearen Grundzustands beträgt 99.14 % des experimentellen Wertes von -77.39 a.u. . Mit dem von Whitten berechneten Energiewert für den Grundzustand des C-Atoms ergibt sich eine Bindungsenergie von C_2H_2 gegenüber den vier getrennten Atomen von 9.84 e.V., das sind 58.55 % des gemessenen Wertes. Gemäß Koopmans Theorem ist das erste Ionisierungspotential 12.90 e.V., der Fehler gegenüber dem Experiment ist 13 % (39).

Die SCF-Rechnungen bestätigen die lineare Geometrie des Grundzustandes. Die Gesamtenergie steigt bei einer Verbiegung des Kerngerüsts an, und zwar stärker bei einer Cis-Winkelung als bei einer Trans-Winkelung.

Tabelle 4 zeigt die SCF-MO-Koeffizienten der Gaußgruppen. Die Koeffizienten sind mit einem oder keinem Vorzeichen versehen, wenn das entsprechende Symmetrieorbital die Form $\chi_a + \chi_b$ hat (siehe Tabelle 2), sie sind mit zwei Vorzeichen versehen, wenn es die Form $\chi_a - \chi_b$ hat (Anm. zu Tabelle 4: Der Lobe-Vektor von p_z an Zentrum 2 hat negative z-Richtung).

In Tabelle 5 sind neben den Grundzustandsenergien die Energien für drei doppelt angeregte Konfigurationen aufgeführt, die sich

Tabelle 3: Molekülorbitalenergien und Gesamtenergien der SCP-Grundzustände bei un-
verändertem Atombasissatz

E =Gesamtenergie, E_{el} =Elektronenenergie, E_{kin} =kinetische Energie, E_{pot} =
potentielle Energie, E_{rep} =Elektronenwechselwirkung, V_{Nuc} =Kernwechselwirkung

Trans	40°	20°	0°	20°	40°	Cis
1a _g	-11.41224	-11.41325	-11.41317	-11.41065	-11.40314	1a ₁
1b _u	-11.40888	-11.40982	-11.40970	-11.40717	-11.39961	1b ₂
2a _g	-1.10390	-1.09124	-1.08702	-1.08961	-1.09967	2a ₁
2b _u	-0.80662	-0.80701	-0.80698	-0.80257	-0.78982	2b ₂
3a _g	-0.69147	-0.72045	-0.72986	-0.72310	-0.70619	3a ₁
3b _u	-0.47780	-0.47505	-0.47423	-0.47109	-0.46132	4a ₁
1a _u	-0.47758	-0.47520	-0.47423	-0.47405	-0.47394	1b ₁
4a _g	0.11639	0.17584	0.20393	0.16548	0.10043	3b ₂
1b _g	0.20299	0.20352	0.20393	0.20528	0.20910	1a ₂
4b _u	0.62058	0.53722	0.50989	0.58405	0.74584	4b ₂
E	-76.67935	-76.71199	-76.72252	-76.70666	-76.66105	
E_{el}	-101.56904	-101.48421	-101.45236	-101.48297	-101.59622	
E_{kin}	75.90966	75.78004	75.73675	75.76982	75.87529	
E_{pot}	-226.34477	-225.96444	-225.85113	-225.97933	-226.40034	
E_{rep}	48.83907	48.70019	48.66202	48.72654	48.92884	
V_{Nuc}	24.91669	24.77222	24.72985	24.77631	24.93517	
$-E_{kin}$	0.98996	0.98785	0.98715	0.98779	0.98975	
E						

Tabelle 4: SCF-MO-Koeffizienten der Gaußgruppen bei unverändertem Atombasissatz

$s_1 = \phi_{s1}$ = s-Gruppe mit sehr kurzer Reichweite

$s_2 = \phi_{s2}$ = s-Gruppe mit kurzer und mittlerer Reichweite

$s_3 = \phi_{s3}$ = s-Gruppe mit langer Reichweite

		s_2	s_1	s_3	p_x	p_z	h
$1a_1$	40	0.69211	0.03671	0.00294	0.00003	-0.00165	0.00055
	20	0.69213	0.03671	0.00280	-0.00002	-0.00171	0.00082
$1\sigma_g$	0	0.69213	0.03671	0.00275	0.00000	-0.00174	0.00091
	20	0.69213	0.03671	0.00280	± 0.00011	-0.00168	0.00079
$1a_g$	40	0.69213	0.03671	0.00293	± 0.00032	-0.00157	0.00046
$2a_1$	40	-0.16937	-0.00732	0.46420	0.03546	-0.20461	0.09512
	20	-0.17056	-0.00738	0.46620	0.01469	-0.20859	0.09950
$2\sigma_g$	0	-0.17089	-0.00739	0.46604	0.0	-0.21113	0.10124
	20	-0.17070	-0.00738	0.46728	± 0.00816	-0.20752	0.09911
$2a_g$	40	-0.17067	-0.00736	0.46874	± 0.02196	-0.20107	0.09303
$3a_1$	40	0.00069	-0.00032	0.13482	0.22054	0.47828	0.24959
	20	-0.00775	-0.00073	0.17948	0.11193	0.51736	0.25103
$3\sigma_g$	0	-0.01056	-0.00087	0.19409	0.0	0.52987	0.25117
	20	-0.00886	-0.00079	0.18578	± 0.09199	0.52605	0.25517
$3a_g$	40	-0.00472	-0.00059	0.16474	± 0.17470	0.51715	0.26704
$1b_2$	40	± 0.69271	± 0.03673	± 0.00382	± 0.00006	∓ 0.00056	± 0.00034
	20	± 0.69273	± 0.03673	± 0.00356	± 0.00002	∓ 0.00039	± 0.00036
$1\sigma_u$	0	± 0.69274	± 0.03673	± 0.00347	0.0	∓ 0.00033	± 0.00037
	20	± 0.69274	± 0.03673	± 0.00353	0.00016	∓ 0.00040	± 0.00036
$1b_u$	40	± 0.69273	± 0.03673	± 0.00369	0.00028	∓ 0.00057	± 0.00033
$2b_2$	40	∓ 0.11537	∓ 0.00519	± 0.41888	± 0.13619	± 0.26561	± 0.25775
	20	∓ 0.11462	∓ 0.00510	± 0.39341	± 0.07160	± 0.29426	± 0.25399
$2\sigma_u$	0	∓ 0.11439	∓ 0.00507	± 0.38438	0.0	± 0.30449	± 0.25309
	20	∓ 0.11299	∓ 0.00503	± 0.38732	0.09045	± 0.28940	± 0.25281
$2b_u$	40	∓ 0.10903	∓ 0.00489	± 0.39436	0.17219	± 0.24875	± 0.25146
$4a_1$	40	0.02613	0.00014	-0.20105	0.52860	-0.30501	-0.04905
	20	0.01303	0.00071	-0.09991	0.58074	-0.15214	-0.02632
$1\pi_{ux}$	0	0.0	0.0	0.0	0.59698	0.0	0.0
	20	± 0.03189	± 0.00150	∓ 0.14515	0.58312	∓ 0.06830	∓ 0.00588
$3b_u$	40	-0.06116	-0.00287	+0.27996	0.54373	+0.13083	+0.00683

Tabelle 4, Fortsetzung

$3b_2$	40	± 0.06903	± 0.00339	∓ 0.39108	± 0.70241	∓ 0.17799	± 0.26190
$\downarrow$	20	± 0.04945	± 0.00250	∓ 0.30960	± 0.82167	∓ 0.09364	± 0.19774
$1\pi_{gx}$	0	0.0	0.0	0.0	± 0.91515	0.0	0.0
$\uparrow$	20	0.01882	0.00111	-0.18387	± 0.84558	-0.21528	0.14618
$4a_g$	40	0.03291	0.00189	-0.30039	± 0.71595	-0.34356	0.21748
$4b_2$	40	± 0.12899	± 0.00792	∓ 1.38812	∓ 0.56472	± 0.49140	± 0.65145
	20	± 0.13481	± 0.00789	∓ 1.29744	∓ 0.39893	± 0.30517	± 0.66365
$3\bar{c}_u$	0	± 0.14248	± 0.00815	∓ 1.29425	0.0	± 0.22095	± 0.68850
	20	± 0.13971	± 0.00803	-1.28549	± 0.13726	± 0.22188	± 0.71323
$4b_u$	40	± 0.13012	± 0.00757	∓ 1.23184	-0.28394	± 0.19331	± 0.79680

Koeffizienten der p_y -Funktionen

$1b_1$	40	0.59698	$1a_2$	40	± 0.91515
	20	0.59698		20	± 0.91515
$1\pi_{uy}$	0	0.59698	$1\pi_{gy}$	0	± 0.91515
	20	0.59698		20	± 0.91515
$1a_u$	40	0.59697	$1b_g$	40	± 0.91515

Tabelle 5: SCF-Energien für den Grundzustand und doppelt angeregte Singulettzustände

Trans			40	20	0
$3a_g^2$	$3b_u^2$	$1a_u^2$	-76.67935	-76.71199	-76.72252
$3a_g^2$	$3b_u^2$	$4a_g^2$	-76.20091	-76.14520	-76.11645
$3a_g^2$	$1a_u^2$	$1b_g^2$	-76.05177	-76.10046	-76.11646
$3a_g^2$	$1a_u^2$	$4a_g^2$	-76.09601	-76.04269	-76.01250
Cis					
$3a_1^2$	$1b_1^2$	$4a_1^2$	-76.70666	-76.66105	
$3a_1^2$	$3b_2^2$	$4a_1^2$	-76.14811	-76.20136	
$3a_1^2$	$1b_1^2$	$1a_2^2$	-76.10689	-76.07940	
$3a_1^2$	$3b_2^2$	$1b_1^2$	-76.06664	-76.15722	

ebenfalls mit dem SCF-Verfahren für geschlossene Schalen berechnen lassen. Es zeigt sich, daß die Energie bei zwei der Konfigurationen bei Trans- und bei Cis-Winkelungen abnimmt, und zwar sogar stärker bei der Cis-Winkelung. In beiden Konfigurationen ist das $4a_g-1\pi_g-3b_2$ -MO doppelt besetzt, das bei einer Verbiegung des Kerngerüsts stark stabilisiert wird (siehe Tabelle 3). Es ist daher zu erwarten, daß auch mit einer CI-Rechnung Zustände gefunden werden, die bei nichtlinearer Kerngeometrie stabiler sind als bei linearer.

3) CI - Testrechnungen

Die praktische Durchführung des in Abschnitt 1 beschriebenen vollen CI-Verfahrens vollzieht sich in folgenden Schritten:

- a) Zunächst muß entschieden werden, welche Orbitale des SCF-MO-Basissatzes im Core zusammengefaßt und welche mit variabler Besetzung in das CI-Verfahren einbezogen werden. Die letzteren heißen im folgenden "Valenz-MO's". Die Auswahl der Valenzorbitale erfolgt so, daß mit dem CI möglichst alle interessierenden Elektronenzustände erhalten werden können und daß die energetisch höchsten dieser Zustände dabei noch mit möglichst vielen Konfigurationen in Wechselwirkung stehen.
- b) Die Energieintegrale über die Molekülorbitale des Core- und Valenzsatzes müssen berechnet werden.
- c) Alle Slaterdeterminanten Ψ_k werden erzeugt und alle Matrixelemente $(\Psi_k, \underline{H} \Psi_l)$ berechnet.
- d) Die Zustandsfunktionen werden als Linearkombinationen der Ψ_k ermittelt, und die Matrixelemente $(\Psi_k, \underline{H} \Psi_l)$ werden zu Matrixelementen über Zustandsfunktionen zusammengefaßt.
- e) Die nach Zuständen zerlegte Hamiltonmatrix wird diagonalisiert.

Die schnell mit dem Umfang des Valenz-MO-Satzes steigende Rechenzeit für b) und der Speicherplatzbedarf für die Unterbringung der größten entstehenden Hamiltonmatrix bestimmen die Grenzen für das praktisch durchführbare CI.

Im vorliegenden Fall wird folgende Einteilung des MO-Basis-satzes vorgenommen:

Das Core besteht aus den vier stabilsten σ -MO's, d.h., schließt das $2b_u - 2\sigma_u - 2b_2$ -MO ein.

Der Valenzsatz enthält dann das $3\sigma_g$ - und das $1\pi_u$ -Orbital, von den im Grundzustand unbesetzten MO's werden das $1\pi_g$ - und das $3\sigma_u$ -Orbital dazugenommen. Der Valenz-MO-Satz besteht also in den drei auftretenden Symmetrien aus folgenden Funktionen:

C_{2h} -Symmetrie	$3a_g$	$3b_u$	$1a_u$		$4a_g$	$1b_g$	$4b_u$
$D_{\infty h}$ -Symmetrie	$3\sigma_g$	$1\pi_{ux}$	$1\pi_{uy}$		$1\pi_{gx}$	$1\pi_{gy}$	$3\sigma_u$
C_{2v} -Symmetrie	$3a_1$	$4a_1$	$1b_1$		$3b_2$	$1a_2$	$4b_2$
	doppelt besetzt				unbesetzt		
	im Grundzustand						

Im entsprechenden vollen CI sind dann alle Elektronenanregungen des Typs $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ berücksichtigt, von denen zu erwarten ist, daß sie die unteren stabilen Anregungszustände des Azetylens bilden. Die Gesamtzahl der Slaterdeterminanten im CI ist 400 (0- bis 6-fache Anregung aus dem Grundzustand). Je 104 Determinanten haben $A_g(A_1)$ - bzw. $B_u(B_2)$ -Symmetrie für Trans(Cis)-Zustände, je 96 Determinanten gehören zur $A_u(A_2)$ - bzw. $B_g(B_1)$ -Symmetrie. Bei allen Symmetrien treten Spinzustände mit den Multiplizitäten 1, 3 und 5 auf, außerdem gibt es je einen Septettzustand mit B_u - und B_2 -Symmetrie. Die größte Säkulargleichung hat die Ordnung 52. Die lineare Kerngeometrie kann wieder als Grenzfall der C_{2h} - (oder C_{2v}) Symmetrie behandelt werden oder kann mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie berechnet werden, wobei sich die Ordnung der größten Säkulargleichung auf 20 reduziert. Zur Kontrolle wurden hier beide Möglichkeiten durchgerechnet. Im linearen Fall treten alle Zustände mit $0 \leq M_1 \leq 2$ (M_1 ist Eigenwert des L_z -Operators) und $0 \leq s \leq 2$ auf, dazu kommen ein $7 \sum_u^+$ -Zustand und die Zustände $1,3 \phi_{g,u}$, $1 \Gamma_{g,u}$.

Die Erzeugung von Zustandsfunktionen mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie mit Hilfe des in Abschnitt 1 beschriebenen Diagonalisierungsverfahrens soll hier einmal an einem einfachen Beispiel demonstriert werden:

Gesucht sind die Zustände, die zur Konfiguration $(\pi_u)^3 \pi_g$

gehören. Als differenzierende Abelsche Untergruppe wird die C_{2v} -Punktgruppe gewählt, Tabelle 2 zeigt, wie die irreduziblen Darstellungen der $D_{\infty h}$ -Symmetrie in irreduzible Darstellungen der C_{2v} -Symmetrie zerfallen. Man findet die beiden folgenden Determinantenkategorien zur Konfiguration $(1\pi_u)^3 1\pi_g$:

B_2 -Symmetrie

A_2 -Symmetrie

$$\begin{array}{ll} \Psi_1 = |4a_1 \ 1b_1 \cdot 1b_1 \ 3b_2| & \Psi_5 = |4a_1 \ 1b_1 \cdot 4a_1 \ 3b_2| \\ \Psi_2 = |1b_1 \ 3b_2 \cdot 1b_1 \ 4a_1| & \Psi_6 = |4a_1 \ 3b_2 \cdot 4a_1 \ 1b_1| \\ \Psi_3 = |1b_1 \ 4a_1 \cdot 4a_1 \ 1a_2| & \Psi_7 = |1b_1 \ 4a_1 \cdot 1b_1 \ 1a_2| \\ \Psi_4 = |1a_2 \ 4a_1 \cdot 1b_1 \ 4a_1| & \Psi_8 = |1b_1 \ 1a_2 \cdot 1b_1 \ 4a_1| \end{array}$$

Die Anwendung des Operators $\underline{S}^2$ auf die Funktionen $\Psi_1 \dots \Psi_4$ liefert:

$$\underline{S}^2 \Psi_1 = \Psi_1 + \Psi_2, \quad \underline{S}^2 \Psi_2 = \Psi_1 + \Psi_2, \quad \underline{S}^2 \Psi_3 = \Psi_3 + \Psi_4, \quad \underline{S}^2 \Psi_4 = \Psi_3 + \Psi_4$$

Die $\underline{S}^2$ zugeordnete Matrix hat daher die einfache Gestalt:

$$\underline{S}^2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\underline{S}^2)_{ik} = (\Psi_i, \underline{S}^2 \Psi_k)$$

Die Matrix hat die Eigenwerte $\lambda_{1,3} = 2$, $\lambda_{2,4} = 0$.

Die zugehörigen Eigenvektoren liefern also die Singulettfunktionen:

$$\Phi_1 = (1/2)^{-1/2} (\Psi_1 - \Psi_2) \quad ; \quad \Phi_2 = (1/2)^{-1/2} (\Psi_3 - \Psi_4)$$

und Triplettfunktionen:

$$\Phi_3 = (1/2)^{-1/2} (\Psi_1 + \Psi_2) \quad ; \quad \Phi_4 = (1/2)^{-1/2} (\Psi_3 + \Psi_4)$$

Zur Erzeugung von Funktionen mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie wird die Matrix des Operators $\underline{C}_{12}$ (Rotation um die Molekülachse um 30°) diagonalisiert. $\underline{C}_{12}$ hat die geforderten Eigenschaften, nämlich: $\underline{C}_{12}$ gehört nicht zur differenzierenden Abelschen Punktgruppe C_{2v} und die Eigenwerte der Matrix $\underline{C}_{12}$ sind alle verschieden, sie lauten: $\lambda_1 = \cos(M_1 \pi/6)$ (37). $M_1 = 0, 1, 2, \dots$

Zur Berechnung der Matrixelemente $(\underline{C}_{12})_{ij} = (\Phi_i, \underline{C}_{12} \Phi_j)$

braucht man die folgenden Transformationseigenschaften der π -Funktionen:

$$\begin{array}{l} \underline{C}_{12}(4a_1) = (\cos 30^\circ) 4a_1 - (\sin 30^\circ) 1b_1 \\ \underline{C}_{12}(1b_1) = (\cos 30^\circ) 1b_1 + (\sin 30^\circ) 4a_1 \\ \underline{C}_{12}(3b_2) = (\cos 30^\circ) 3b_2 - (\sin 30^\circ) 1a_2 \\ \underline{C}_{12}(1a_2) = (\cos 30^\circ) 1a_2 + (\sin 30^\circ) 3b_2 \end{array}$$

Die Lösung des Eigenwertproblems $\underline{C}_{12} \Phi = \lambda \Phi$ mit

$\Phi = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)^T$ liefert folgende Zustandsfunktionen:

Eigenwert	Eigenvektor	s	M ₁	Zustand
0.5	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0)$	0	2	$^1\Delta_u$
0.5	$(0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}})$	1	2	$^3\Delta_u$
1.0	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0)$	0	0	$^1\Sigma_u^+$
1.0	$(0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}})$	1	0	$^3\Sigma_u^+$

Durch Anwendung des $\underline{L}_z$ -Operators mit den Eigenschaften:
 $\underline{L}_z(4a_1) \sim -1b_1$, $\underline{L}_z(1b_1) \sim 4a_1$, $\underline{L}_z(3b_2) \sim -1a_2$, $\underline{L}_z(1a_2) \sim 3b_2$
kann man sich davon überzeugen, daß die angegebenen Σ -Funktionen Eigenfunktionen zu $\underline{L}_z$ mit dem Eigenwert 0 sind. Bei den Δ -Funktionen ist dies nicht der Fall, hier transformiert $\underline{L}_z$ die angegebenen Funktionen in die mit $2/i$ multiplizierten entsprechenden Funktionen der A_2 -Symmetrie. Eigenfunktionen zu $\underline{L}_z$ für Δ_u -Zustände erhält man nur aus komplexen Linearkombinationen von Funktionen beider Symmetrien. Zur Berechnung der Energie genügen jedoch die angegebenen Funktionen der B_2 -Symmetrie oder die entsprechenden der A_2 -Symmetrie. Die ebenfalls von der Konfiguration $(\pi_u)^3 \pi_g$ herrührenden Zustände $^1\Sigma_u^-$, $^3\Sigma_u^-$ erhält man nur in der A_2 -Symmetrie, und zwar mit

$$(1/4)(\Psi_5 - \Psi_6 + \Psi_7 - \Psi_8) \quad \text{und} \quad (1/4)(\Psi_5 + \Psi_6 + \Psi_7 + \Psi_8).$$

Die Ergebnisse der beschriebenen CI-Testrechnung sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Abb. 2 zeigt die Gesamtenergien der Elektronenzustände des C_2H_2 in Abhängigkeit des Winkels, um den die C-H-Bindungen bei einer symmetrischen Trans- bzw. Cis-Winkelung gegenüber der linearen Anordnung verdreht werden. Tabelle 6 enthält die zu Abbildung 2 gehörigen vertikalen Anregungsenergien, die auf die CI-Energie des linearen Grundzustands bezogen sind. Diese beträgt jetzt -76.79771 a.u. d.h., 99.23 % des experimentellen Wertes.

Aus Abbildung 2 ist folgendes zu entnehmen:

1.) Die Linearität des Grundzustands wird auch mit CI bestätigt. Die Energie steigt bei Cis-Winkelung stärker an als bei Trans-Winkelung, was im wesentlichen durch das stärkere An-

Abb. 2: Ergebnisse der CI-Testrechnung

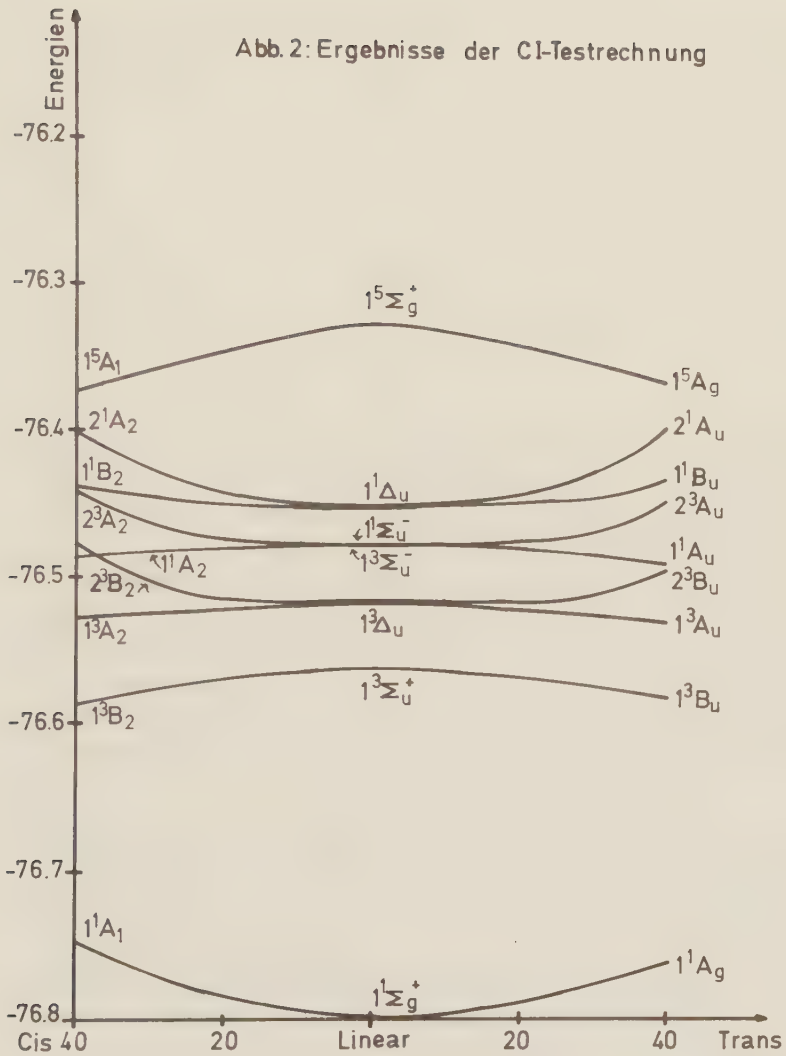


Tabelle 6: Vertikale Anregungsenergien der Zustände von
Abbildung 2

Zustand	Anregungsenergie in eV	
$^1\Sigma_g^+$	0.00	= -76.79771 a.u.
$^3\Sigma_u^+$	6.41	
$^3\Delta_u$	7.60	
$^3\Sigma_u^-$	8.72	
$^1\Sigma_u^-$	8.73	
$^1\Delta_u$	9.41	
$^5\Sigma_g^+$	12.80	

wachsen der Kernwechselwirkungsenergie bei Cis-Verbiegung verursacht wird (Gesamtenergiedifferenz zwischen 40° Cis- und 40° Trans-Anordnung: 0.01656 a.u.; entsprechende Differenz der Kernwechselwirkungsenergie: 0.01848 a.u.).

2.) Von den acht angeregten Zuständen (im linearen Fall sechs angeregte Zustände, zwei sind entartet) zeigen vier Zustände Stabilisierung bei Winklung. Der experimentell untersuchte 1A_u -Zustand (15, 40) gehört zu diesen Zuständen.

3.) Bei den hier betrachteten Verbiegungen der C-H-Bindungen von nicht mehr als 40° zeigt sich eine hohe Symmetrie im Verhalten der Elektronenzustände gegenüber Trans- und Cis-Winklung. Im Gegensatz zu den CNDO-Rechnungen (29, 30) wird hier kein Zustand gefunden, der bei Trans-Winklung stabiler wird, bei Cis-Winklung aber instabiler wird, oder umgekehrt.

Die bis hier durchgeführten Rechnungen sagen also die Existenz nichtlinearer angeregter Elektronenzustände des Azetyls voraus. Es ist daher interessant, den Verlauf der Potentialkurven der angeregten Zustände für größere Verbiegungen des Kerngerüsts zu untersuchen.

4) SCF-Rechnungen mit flexiblerem Basissatz

Die bis hier berechneten Daten für Azetylen sind quantitativ noch nicht befriedigend. So liegt z.B. die vertikale Anregungsenergie des $1^1A_u - 1^1\Sigma_u^- - 1^1A_2$ -Zustandes um 2.7 eV (siehe Tabelle 6) höher als der experimentelle Wert von etwa 6 eV (15). Die Zustände 1^1B_u und 1^1B_2 liegen nach der Rechnung von Howard und King (27) bei 60° Trans- bzw. 60° Cis-Winkelung energetisch tiefer als der lineare $1^1\Delta_u$ -Zustand. Die entsprechende Potentialkurve verläuft zwischen 20° Trans- und 20° Cis-Winkelung sehr flach, besitzt aber keine sichtbaren Minima. Es ist klar, daß es allein schon im Hinblick auf diesen Zustand wenig Sinn hat, nur die bisherigen Rechnungen ohne Verbesserung des Verfahrens für größere Verbiegungen des Kerngerüsts fortzusetzen.

Daß die Anregungsenergie zu hoch ausfällt, hat zwei Ursachen: Erstens ist das π_g -Orbital C-C-antibindend, die Besetzung dieses Orbitals ist also mit einer Lockerung der C-C-Bindung verbunden. Experimentell wird für den 1^1A_u -Zustand eine Zunahme des C-C-Abstands von 2.282 a.u. auf 2.622 a.u. (15) beobachtet. Die Beibehaltung des Grundzustandsabstands für angeregte Zustände ist daher ungünstig. Allerdings erhält man bei der Annahme eines quadratischen Potentials für die Kraft zwischen den beiden C-Atomen mit der experimentell ermittelten Kraftkonstante für den 1^1A_u -Zustand nur eine Energieerniedrigung von 0.7 eV für die entsprechende Zunahme des C-C-Abstandes.

Zweitens wird der Grundzustand in einem beschränkten CI-Verfahren auf der Basis der SCF-MO's des Grundzustands besser repräsentiert als alle angeregten Zustände (siehe Abschnitt 1). Folgende Anzeichen sprechen dafür, daß aber auch der Grundzustand selbst von der eigenen SCF-MO-Wellenfunktion noch schlecht dargestellt wird: 1.) Der Fehler des Ionisierungspotentials ist mit 13 % ziemlich groß. Erfahrungsgemäß sind die mit Hilfe der Koopmanschen Theorie bestimmten Werte besser, wenn die Ladungsverteilung in der Valenzschale durch das entsprechende MO gut wiedergegeben wird. 2.) Die Prüfung des Virialtheorems

ergibt nur 0.98715 im linearen Fall (Tabelle 3).

3.) Die CI-Energie des Grundzustands ist über 2 eV besser als die SCF-Energie.

Offensichtlich besitzt der aus den für Zentralsymmetrie optimisierten Gaußgruppen bestehende Basissatz nicht genügend Flexibilität, um die Elektronenverteilung in den Valenzschalen des Moleküls gut beschreiben zu können. Um die Flexibilität des Basissatzes wesentlich zu erhöhen, werden die in Tabelle 1 angegebenen Gaußgruppen folgendermaßen verändert: von der s-Gruppe mit mittlerer bis langer Reichweite am C-Atom (ϕ_{s3}), von der p-Gruppe und von der Wasserstoffgruppe werden jeweils die Funktionen mit der größten Reichweite abgespalten und als neue, einkomponentige Gaußgruppen behandelt. Der neue Basissatz besteht dann aus 24 Gruppen (bisher 14). Für die MO's, die bei Winklung in der von den Kernen aufgespannten Ebene liegen, stehen dann im SCF neun Koeffizienten zur Variation zur Verfügung, und auch die π -MO's haben jetzt einen freien Koeffizienten. Die halben Halbwertsbreiten der abgetrennten Funktionen erreichen die Größe der Kernabstände (halbe Halbwertsbreiten der einkomponentigen s-, p- bzw. H-Gruppe: 2.164; 2.387; 1.835 a.u.). Es ist daher zu erwarten, daß die Elektronenverteilung in den Überlappungsbereichen zwischen den Atomen von dem neuen Basissatz wesentlich besser dargestellt wird als bisher. Auch für eine gute Beschreibung der Verzerrungen der Elektronenhülle bei den hier betrachteten Drehungen der Bindungsrichtungen dürfte die höhere Flexibilität der richtungsspezifischen p-Gruppen wesentlich sein. Weiteren Aufspaltungen der Gaußgruppen steht der schnell steigende Rechenaufwand entgegen: bei der hier vorgenommenen Aufspaltung steigt schon die Zahl der Energieintegrale über Gruppen von 5880 auf 46050.

Mit dem neuen Basissatz werden folgende Rechnungen durchgeführt:

a) Für den Grundzustand und für drei doppelt angeregte Konfigurationen werden bei einer Drehung der C-H-Bindung gegenüber der linearen Anordnung von 0° , 20° , 40° , 60° und 80° für Trans- und Cis-Winklung SCF-Rechnungen durchgeführt.

b) Auf der Basis der MO's des Grundzustands werden für alle betrachteten Geometrien CI-Rechnungen angeschlossen (siehe Abschnitt 5).

c) a) und b) werden für weitere Kernkonformationen durchgeführt, wenn sich Zustände zeigen, deren Energie bei einer Winkelung bis 80° noch kein Minimum erreicht hat.

Da es der zu große Rechenaufwand nicht erlaubt, neben der C-C-H-Winkelung auch gleichzeitig den Abstand der beiden C-Atome zu variieren, wird in den Rechnungen a) bis c) zunächst der Grundzustandsabstand $R_{CC} = 2.282$ a.u. beibehalten. Der hierdurch verursachte Fehler wird später wenigstens für spezielle Fälle untersucht werden (siehe Abschnitt 6).

Die Ergebnisse der SCF-Rechnungen a) sind in den Tabellen 7 und 8 und in Abbildung 3 zusammengefaßt. (Die Tabellen 7 und 8 haben auch Spalten für 100° und 120° Trans-Winkelung, da Fall c) eingetreten ist, der aber erst in Abschnitt 5 diskutiert wird).

Die vorgenommene Aufspaltung der Gaußgruppen erweist sich als sehr wirkungsvoll: die SCF-Energie des linearen Grundzustands erreicht mit -76.79107 a.u. (Tabelle 7) fast den CI-Wert der Rechnung mit unverändertem Atombasisatz. Das Virialtheorem ist besser erfüllt und das Ionisierungspotential hat mit 11.22 eV jetzt nur noch einen Fehler von -1.67% gegenüber dem Experiment. Die Bindungsenergie von C_2H_2 gegen $2C+2H$ ist 11.7 eV, das sind 69.6% des experimentellen Wertes.

Die folgende Übersicht zeigt zum Vergleich die Resultate anderer ab initio-SCF-Berechnungen des linearen Grundzustands von Azetylen:

Verfasser	Basisfunktionen	Energie in a.u.
Mc Lean (2)	Minimale STO-Basis	-76.54383
Moskowitz (5)	Gaußgruppenbasis	-76.760
Palke, Lipscomb (6)	Minimale STO-Basis	-76.6165
Buenker, Peyerimhoff, Whitten (7)	Gaußgruppenbasis	-76.7916 (*)
Mc Lean, Yoshimine (10)	STO-Basis einschl. d-u.f-Funktionen	-76.85397

(*: Energie bei optimalem R_{CC})

Abbildung 3 zeigt neben der SCF-Energie des Grundzustands die Energie der drei doppelt angeregten Konfigurationen, die auch schon in Abschnitt 2 betrachtet worden waren. Es zeigt sich, daß die Energie von zwei der Konfigurationen bei Winkelung

Tabelle 7: Molekülorbitalenergien und Gesamtenergien bei SCF-Berechnung der Grundzustände mit 24 Gaußgruppen

Trans	0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°
1a _g	-11.26035	-11.26132	-11.26411	-11.26819	-11.27209	-11.27986	-11.31523
1b _u	-11.25675	-11.25774	-11.26058	-11.26471	-11.26858	-11.27601	-11.31120
2a _g	-1.03943	-1.04413	-1.05859	-1.08370	-1.12464	-1.20780	-1.34122
2b _u	-0.76648	-0.76711	-0.76854	-0.76859	-0.76715	-0.77616	-0.82816
3a _g	-0.68310	-0.67477	-0.64907	-0.60288	-0.53553	-0.46609	-0.44885
3b _u	-0.41242	-0.41399	-0.41954	-0.43034	-0.44920	-0.49217	-0.54536
1a _u	-0.41242	-0.41370	-0.41776	-0.42456	-0.43462	-0.45515	-0.49358
4a _g	0.17801	0.15516	0.10838	0.05916	0.01916	0.01919	0.11956
1b _g	0.17801	0.17795	0.17758	0.17711	0.17701	0.17685	0.16802
4b _u	0.24514	0.25636	0.27635	0.29245	0.30293	0.31648	0.30695
4a _g *	-0.15170	-0.17170	-0.21627	-0.26475	-0.30389		
E	-76.79107	-76.78320	-76.75688	-76.70416	-76.61637	-76.51887	-76.49104
E _{el}	-101.52092	-101.55542	-101.67357	-101.88674	-102.23747	-102.86688	-104.11377
E _{kin}	76.70535	76.73754	76.82895	76.95248	77.07666	77.12918	77.35748
E _{pot}	-228.08530	-228.18288	-228.49971	-229.04002	-229.84799	-230.95644	-233.01785
E _{rep}	49.85902	49.88992	49.99720	50.20080	50.53386	50.96038	51.54660
V _{Nuc}	24.72985	24.77222	24.91669	25.18257	25.62110	26.34801	27.62273
-E _{kin}	0.99888	0.99941	1.00094	1.00324	1.00600	1.00798	1.01133
E							

Tabelle 7, Fortsetzung

Cis	20°	40°	60°	80°
1a ₁	-11.26039	-11.26165	-11.26599	-11.27533
1b ₂	-11.25677	-11.25796	-11.26220	-11.27146
2a ₁	-1.04293	-1.05655	-1.08655	-1.14511
2b ₂	-0.76295	-0.75272	-0.73352	-0.69455
3a ₁	-0.67891	-0.66871	-0.65871	-0.66337
1b ₁	-0.41298	-0.41604	-0.42360	-0.43816
4a ₁	-0.41046	-0.40519	-0.39855	-0.39716
3b ₂	0.14819	0.09547	0.04691	0.01714
1a ₂	0.17845	0.17936	0.18015	0.17969
4b ₂	0.25437	0.27510	0.29529	0.30841
E	-76.77794	-76.73943	-76.67803	-76.59352
E _{el}	-101.55425	-101.67460	-101.91260	-102.34807
E _{kin}	76.71192	76.73865	76.79486	76.92999
E _{pot}	-228.16964	-228.45024	-228.96186	-229.85587
E _{rep}	49.90347	50.03699	50.25440	50.57780
V _{Nuc}	24.77631	24.93517	25.23457	25.75455
-E _{kin} E	0.99914	0.99999	1.00152	1.00439

Tabelle 8: SOP-MO-Koeffizienten für 24 Gaußgruppen

	s_1	s_2	s_3	s_3'	p_x	p_z	p_x'	p_z'	h	h'
$1a_1$	80	0.03669	0.69187	0.00386	0.00065	0.00027	-0.00145	0.00013	0.00061	-0.00041
	60	0.03669	0.69188	0.00389	0.00064	0.00012	-0.00117	0.00013	0.00054	-0.00048
	40	0.03669	0.69189	0.00387	0.00065	0.00004	-0.00105	0.00011	0.00054	-0.00052
	20	0.03669	0.69190	0.00384	0.00065	0.00000	-0.00102	0.00006	0.00052	-0.00052
16_g	0	0.03669	0.69190	0.00382	0.00063	0.0	-0.00102	0.0	0.00050	-0.00049
	20	0.03669	0.69190	0.00380	0.00067	± 0.00022	-0.00103	± 0.00005	0.00054	-0.00053
	40	0.03669	0.69191	0.00374	0.00081	± 0.00037	-0.00105	± 0.00008	0.00062	-0.00065
	60	0.03669	0.69191	0.00369	0.00083	± 0.00043	-0.00111	± 0.00017	0.00054	-0.00062
$1a_g$	80	0.03668	0.69189	0.00372	0.00075	± 0.00039	-0.00129	± 0.00014	0.00050	-0.00045
	100	0.03668	0.69182	0.00383	0.00077	± 0.00025	-0.00202	± 0.00011	0.00082	-0.00032
	120	0.03668	0.69177	0.00366	0.00119	± 0.00013	-0.00311	± 0.00001	0.00123	-0.00055
$2a_1$	80	-0.00760	-0.16612	0.34387	0.13198	0.08014	-0.19404	-0.00060	0.01274	0.10139
	60	-0.00789	-0.17232	0.35902	0.15277	0.06063	-0.18419	0.00266	0.01284	0.08487
	40	-0.00806	-0.17569	0.36876	0.16152	0.03915	-0.17757	0.00155	0.01353	0.07691
	20	-0.00814	-0.17734	0.37341	0.16429	0.01868	-0.17519	0.00036	0.01201	0.07268
26_g	0	-0.00816	-0.17781	0.37468	0.16362	0.0	-0.17497	0.0	0.00982	0.07123
	20	-0.00815	-0.17755	0.37463	0.16175	± 0.00903	-0.17454	± 0.00516	0.00957	0.07192
	40	-0.00811	-0.17664	0.37369	0.15749	± 0.01898	-0.17502	± 0.01059	0.01057	0.07407
	60	-0.00803	-0.17483	0.36959	0.15317	± 0.02834	-0.18044	± 0.01208	0.01400	0.07790
$2a_g$	80	-0.00788	-0.17173	0.36010	0.14519	± 0.03306	-0.19494	± 0.01128	0.01670	0.08554
	100	-0.00760	-0.16587	0.34344	0.12513	± 0.03296	-0.22231	± 0.01035	0.02058	0.10707
	120	-0.00737	-0.16027	0.33317	0.10024	± 0.00283	-0.23944	± 0.00283	0.02974	0.14092

Tabelle 8, Fortsetzung

	s_1	s_2	s_3	s_3^1	p_x	p_z	p_x^1	p_z^1	h	h^1
$3a_1$	80	0.00180	0.03871	-0.09108	-0.04313	0.30437	0.28923	0.04342	0.01320	0.16963
	60	0.00083	0.01863	-0.03590	0.01853	0.26123	0.34718	0.04571	0.02896	0.17374
	40	0.00015	0.00511	0.00658	0.04819	0.18567	0.39096	0.03067	0.04228	0.18199
	20	-0.00027	-0.00318	0.03297	0.06514	0.09579	0.41668	0.01511	0.05068	0.18772
$3g$	0	-0.00042	-0.00606	0.04208	0.07335	0.0	0.42518	0.0	0.05622	0.14766
	20	-0.00033	-0.00448	0.03556	0.07259	± 0.06613	0.42305	± 0.01665	0.05577	0.19028
	40	-0.00011	-0.00051	0.01829	0.06912	± 0.12641	0.41824	± 0.02948	0.05394	0.19041
	60	0.00014	0.00380	-0.00362	0.06724	± 0.17432	0.41608	± 0.03714	0.05816	0.18720
$3a_g$	80	0.00023	0.00413	-0.02020	0.08358	± 0.19494	0.43327	± 0.04611	0.08140	0.17217
	100	-0.00052	-0.01488	-0.00290	0.17908	± 0.11801	0.49896	± 0.03158	0.12681	0.10488
	120	-0.00185	-0.04654	0.04588	0.29777	± 0.00624	0.50548	± 0.00163	0.12360	0.00528
$1b_2$	80	± 0.03672	± 0.69260	± 0.00209	± 0.00526	± 0.00025	± 0.00010	± 0.00057	± 0.00153	± 0.00037
	60	± 0.03672	± 0.69261	± 0.00204	± 0.00432	± 0.00005	± 0.00057	± 0.00053	± 0.00126	± 0.00039
	40	± 0.03672	± 0.69262	± 0.00201	± 0.00376	± 0.00004	± 0.00072	± 0.00020	± 0.00125	± 0.00037
	20	± 0.03672	± 0.69262	± 0.00195	± 0.00407	± 0.00004	± 0.00071	± 0.00007	± 0.00169	± 0.00031
$1g_u$	0	± 0.03672	± 0.69262	± 0.00191	± 0.00434	0.0	± 0.00068	0.0	± 0.00189	± 0.00029
	20	± 0.03672	± 0.69236	± 0.00192	± 0.00416	0.00026	± 0.00066	-0.00011	± 0.00171	± 0.00031
	40	± 0.03672	± 0.69264	± 0.00190	± 0.00408	0.00044	± 0.00056	-0.00014	± 0.00149	± 0.00034
	60	± 0.03672	± 0.69265	± 0.00186	± 0.00446	0.00051	± 0.00040	-0.00003	± 0.00146	± 0.00038
$1b_u$	80	± 0.03672	± 0.69264	± 0.00188	± 0.00533	0.00048	± 0.00009	0.00024	± 0.00162	± 0.00041
	100	± 0.03671	± 0.69260	± 0.00230	± 0.00605	0.00034	± 0.00095	0.00048	± 0.00174	± 0.00027
	120	± 0.03671	± 0.69257	± 0.00290	± 0.00639	0.00013	± 0.00281	0.00013	± 0.00167	± 0.00006

Tabelle 8, Fortsetzung

	s_1	s_2	s_3	s_3'	p_x	p_z	p_x'	p_z'	h	h'
$2b_2$	80	± 0.00568	± 0.12291	± 0.28454	± 0.16106	± 0.16713	± 0.01872	± 0.02749	± 0.19138	± 0.16646
	60	± 0.00540	± 0.11772	± 0.26248	± 0.13997	± 0.19381	± 0.01611	± 0.03158	± 0.19579	± 0.14783
	40	± 0.00532	± 0.11657	± 0.25123	± 0.10130	± 0.22527	± 0.01156	± 0.03708	± 0.19449	± 0.13969
	20	± 0.00529	± 0.11635	± 0.24491	± 0.05298	± 0.24782	± 0.00561	± 0.04005	± 0.19311	± 0.13709
$2G_u$	0	± 0.00528	± 0.11635	± 0.24283	0.0	± 0.25590	0.0	± 0.04077	± 0.19251	± 0.13637
	20	± 0.00522	± 0.11483	± 0.24140	0.08154	± 0.24422	0.00829	± 0.03341	± 0.19239	± 0.13932
	40	± 0.00505	± 0.11054	± 0.23850	0.15474	± 0.21310	0.01503	± 0.02471	± 0.19255	± 0.14108
	60	± 0.00477	± 0.10362	± 0.23225	0.21670	± 0.16955	0.02247	± 0.01865	± 0.19294	± 0.13897
$2b_u$	80	± 0.00429	± 0.09255	± 0.21509	0.26905	± 0.12126	0.03038	± 0.01092	± 0.19475	± 0.13933
	100	± 0.00323	± 0.06903	± 0.16897	± 0.10283	± 0.06778	0.01939	± 0.01201	± 0.20861	± 0.17378
	120	± 0.00075	± 0.01576	± 0.04056	± 0.00978	± 0.00663	-0.00416	± 0.00447	± 0.24784	± 0.19196
$4a_1$	80	-0.00192	-0.04447	0.07496	0.30654	-0.23177	0.41658	-0.10762	0.15082	0.00025
	60	-0.00152	-0.03392	0.06739	0.20617	-0.33304	0.33299	-0.17052	0.11768	0.01051
	40	0.00104	0.02303	-0.04671	-0.12464	0.41039	-0.22953	0.19280	-0.06371	-0.01167
	20	0.00052	0.01164	-0.02327	-0.04911	0.45660	-0.11654	0.19883	-0.01492	-0.00671
$1\pi_{ux}$	0	0.0	0.0	0.0	0.47156	0.0	0.19736	0.0	0.0	0.0
	20	± 0.00148	± 0.03157	± 0.07848	± 0.06010	0.45926	± 0.04941	0.19596	± 0.02447	± 0.00507
	40	± 0.00282	± 0.06006	± 0.15097	± 0.09399	0.42463	± 0.09588	0.18898	± 0.06549	± 0.01009
	60	± 0.00397	± 0.08471	± 0.21042	± 0.14216	0.37197	± 0.13671	0.17334	± 0.10019	± 0.01601
$3b_u$	80	± 0.00495	± 0.10708	± 0.25302	± 0.28951	0.30075	± 0.16886	0.13462	± 0.09638	± 0.02403
	100	± 0.00594	± 0.13043	± 0.29272	± 0.53399	-0.19264	± 0.19549	-0.05362	± 0.04025	± 0.03183
	120	± 0.00696	± 0.15072	± 0.35812	± 0.59815	-0.03783	± 0.19588	-0.00395	± 0.01056	± 0.00899

Tabelle 8, Fortsetzung

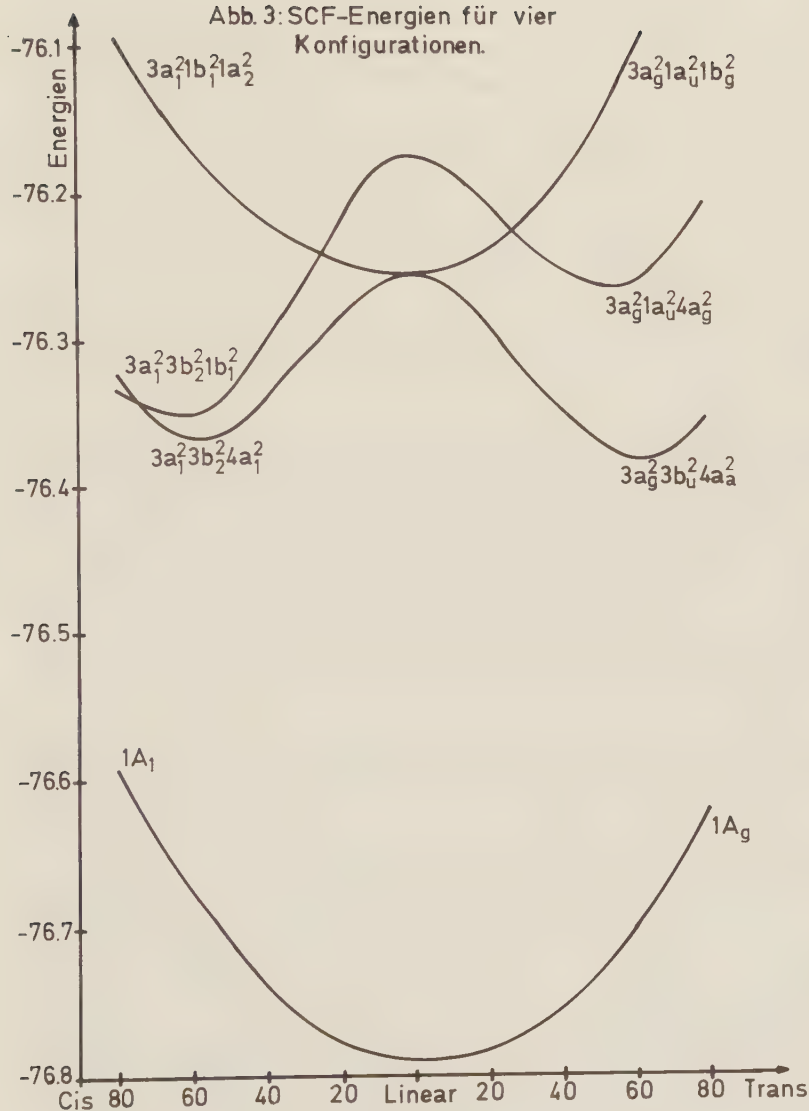
	s_1	s_2	s_3	s_3^*	p_x	p_z	p_x'	p_z'	h	h'
$3b_2$	80	± 0.00298	± 0.06483	∓ 0.15258	± 0.08044	± 0.30836	± 0.15981	± 0.32989	∓ 0.29699	± 0.15083
	60	± 0.00308	± 0.06641	∓ 0.16296	∓ 0.10449	± 0.30840	∓ 0.13621	± 0.38005	∓ 0.31225	± 0.12880
	40	± 0.00278	± 0.05915	∓ 0.15370	∓ 0.11144	± 0.32395	∓ 0.09910	± 0.53339	∓ 0.29619	± 0.11015
	20	± 0.00202	± 0.04321	∓ 0.11285	∓ 0.17087	± 0.34684	∓ 0.05625	± 0.76601	∓ 0.18383	± 0.07778
$1\pi_g$	0	0.0	0.0	0.0		± 0.37155	0.0	± 0.95170	0.0	0.0
	20	0.00036	0.01210	0.00984	-0.32177	± 0.35120	-0.14220	± 0.78295	-0.22039	0.06132
	40	0.00081	0.02277	-0.00720	-0.42463	± 0.32200	-0.21519	± 0.55247	-0.27947	0.09674
	60	0.00133	0.03360	-0.03652	-0.44260	± 0.29825	-0.24788	± 0.40274	-0.26983	0.11864
$4a_g$	80	0.00195	0.04638	-0.07181	-0.45153	± 0.28808	-0.23821	± 0.31863	-0.22976	0.14211
	100	0.00272	0.06218	-0.12139	-0.46848	± 0.31850	-0.10123	± 0.32510	-0.10312	0.18526
	120	0.00131	0.02761	-0.07653	-0.25041	± 0.43583	0.03665	± 0.74572	0.04326	0.08191
$4b_2$	80	± 0.00333	± 0.09367	∓ 0.04089	∓ 0.02630	∓ 0.03741	∓ 0.06002	± 0.10925	∓ 0.16908	∓ 0.02236
	60	± 0.00339	± 0.09416	∓ 0.04834	∓ 0.06568	∓ 0.06685	∓ 0.07982	± 0.20052	∓ 0.17266	∓ 0.00799
	40	± 0.00340	± 0.09497	∓ 0.04500	∓ 0.08474	∓ 0.07742	∓ 0.09413	± 0.34881	∓ 0.37973	± 0.01497
	20	± 0.00347	± 0.09963	∓ 0.02632	∓ 0.13112	∓ 0.06627	∓ 0.10086	± 0.18285	∓ 0.59380	± 0.03647
36_u	0	± 0.00372	± 0.10614	∓ 0.03141	∓ 0.23677	0.0	± 0.10511	0.0	± 2.60017	± 0.05272
	20	± 0.00379	± 0.10552	∓ 0.05068	∓ 0.04984	-0.03661	∓ 0.10546	0.05281	∓ 2.37813	± 0.04490
	40	± 0.00371	± 0.10153	∓ 0.06200	∓ 0.08261	-0.07122	∓ 0.09933	0.03823	∓ 2.14065	± 0.02381
	60	± 0.00339	± 0.09488	∓ 0.04413	∓ 0.06702	-0.07093	∓ 0.07840	0.00295	∓ 2.13750	± 0.00438
$4b_u$	80	± 0.00310	± 0.08959	∓ 0.02389	∓ 0.06999	-0.02887	∓ 0.04701	-0.02939	∓ 2.21132	± 0.02789
	100	± 0.00307	± 0.08798	∓ 0.02795	∓ 0.01004	-0.01231	∓ 0.02231	-0.00183	∓ 2.22565	± 0.03724
	120	± 0.00044	± 0.01020	∓ 0.01985	∓ 0.20973	-0.25009	± 0.01108	1.21180	± 0.21110	∓ 0.07306

± 0.18834
 ± 0.05235
 ± 0.16195
 ± 0.17169
 ± 0.10964
 ∓ 0.17834

Tabelle 8, Fortsetzung

		p_y	p'_y			p_y	p'_y
$1b_1$	80	0.47215	0.19680	$1a_2$	80	± 0.39660	± 0.91491
	60	0.47036	0.19861		60	± 0.38420	± 0.93330
	40	0.47056	0.19841		40	± 0.37652	± 0.94451
	20	0.47124	0.19772		20	± 0.37259	± 0.95019
$1\pi_y$	0	0.47160	0.19736	$1\pi_y$	0	± 0.37155	± 0.95170
	20	0.47184	0.19711		20	± 0.37360	± 0.94874
	40	0.47249	0.19646		40	± 0.37939	± 0.94033
	60	0.47322	0.19572		60	± 0.38766	± 0.92820
$1a_u$	80	0.47371	0.19522	$1b_g$	80	± 0.39689	± 0.91448
	100	0.47556	0.19335		100	± 0.41003	± 0.89462
	120	0.48840	0.18015		120	± 0.43619	± 0.85388

Abb. 3: SCF-Energien für vier Konfigurationen.



beträchtlich abnimmt und Minima bei etwa 60° Trans- bzw. 60° Cis-Winkelung erreicht (die Energieerniedrigung für $3a_1^2 3b_2^2 1b_1^2$ zwischen 0° und 60° Cis ist 0.17706 a.u.). Es ist aber klar, daß die gezeichneten Potentialkurven nicht Potentialkurven wirklicher Zustände entsprechen können, da sich Kurven gleichartiger Zustände überkreuzen (Verletzung der Nichtüberkreuzungsregel). Den wahren Verlauf von Potentialkurven kann man nur durch freie Kombination aller Konfigurationen im CI-Ansatz erhalten, wo im Falle der Annäherung zweier gleicher Zustände ein sich stetig vollziehender Wechsel der führenden Konfigurationen beider Zustände möglich ist.

Auch für die angeregten Zustände wirkt sich die höhere Flexibilität des Basissatzes erheblich aus: die vertikalen Anregungsenergien erniedrigen sich gegenüber den Werten in Abschnitt 2 (Tabelle 5) von 16.49 auf 14.58 eV bzw. von 19.31 auf 16.82 eV.

Für ein qualitatives Verständnis des Verlaufs der Gesamtenergie der verschiedenen Elektronenzustände bei Verbiegung des Kerngerüsts ist es nützlich, einmal die Veränderungen der einzelnen Molekülorbitale anhand ihrer MO-Entwicklungskoeffizienten (Tabelle 8), ihrer Dichteverteilung (Abbildungen A1 bis A21 im Anhang) und Orbitalenergien ϵ_i (Tabelle 7) zu diskutieren (Unter bestimmten Bedingungen genügt schon die Kenntnis von $\sum \epsilon_i$ auch zur quantitativen Bestimmung der Gleichgewichtslage der Kerne, siehe (41)).

Die beiden stabilsten Orbitale ($1a_1 - 1\sigma_g - 1a_g$) und ($1b_2 - 1\sigma_u - 1b_u$) machen praktisch nur von den beiden Gaußgruppen kurzer und kürzester Reichweite Gebrauch. Sie bestehen also aus je zwei fast kugelsymmetrischen Ladungswolken um die beiden C-Kerne. Es zeigt sich nur eine ganz schwache Polarisierung durch die p_z -Funktionen. Die hohe Konstanz der Entwicklungskoeffizienten bedeutet, daß die beiden MO's von der Winkelung des Moleküls praktisch nichts "merken". Trotzdem werden beide MO's bei Verbiegung des Kerngerüsts stabiler. Dies wird durch eine Abnahme des Wechselwirkungsterms in $\epsilon_i = (\varphi_i, H_1 \varphi_i) + \sum_{j=1}^{\infty} (2J_{ij} - K_{ij})$ (φ_i steht für $1a_g$ oder $1b_u$) verursacht. Abbildung A1 zeigt die Dichteverteilung des $1\sigma_g$ MO's, die optisch von einer Darstellung des $1\sigma_u$ -Orbitals (und dies bei allen Kernanordnungen) nicht zu unterscheiden wäre.

Das $2\sigma_g$ -MO (Abbildung A2) ist ebenfalls noch im wesentlichen bei den C-Atomen konzentriert, und zwar in zwei Bereichen, die von einer Knotenfläche eingeschlossen sind (Orthogonalität zum $1\sigma_g$ -MO). Daneben gibt es aber einen ausgedehnten Bereich geringerer Dichte, der schon die Wasserstoffkerne mit umfaßt und zwischen den C-Atomen die höchste Konzentration erreicht. Bei Trans-Winkelung (Abbildung A3) nimmt die Elektronendichte durch das Zusammenrücken der H-Kerne auf der durch die beiden H-Kerne gehenden Achse zu, entsprechend nimmt die Dichte bei Cis-Winkelung (Abbildung A4) im Bereich zwischen den vier Atomkernen zu. Beides bringt einen überschüssigen Gewinn an potentieller Energie, so daß das MO bei Trans- und bei Cis-Winkelung stabiler wird.

Das $2\sigma_u$ -Orbital (Abbildung A5) ist antibindend zwischen den C-Atomen, ist aber C-H-bindend. Die Dichte in der C-H-Bindung ist 10 mal größer als bei dem $2\sigma_g$ -Orbital (siehe auch Tabelle 8: große Koeffizienten beider H-Gaußgruppen). Bei Trans-Winkelung (Abbildung A6) kann die C-H-Ladungswolke mit der gedrehten p-Funktion des anderen C-Atoms überlappen, so daß das $2b_u$ -MO schwach bindenden Charakter bekommt. Die Orbitalenergie nimmt jedoch von 0° bis 60° Trans nur äußerst schwach ab und nimmt bei 80° Trans-Winkelung wieder zu. Dies dürfte durch die große Wechselwirkung zu erklären sein, die beim Eindringen der C-H-Ladungswolken in die zwischen den C-Atomen konzentrierten $3\sigma_g$ und π_{uy} -MO's entsteht.

Bei Cis-Winkelung bleibt das $2b_2$ -MO antibindend, es wird mit zunehmender Verdrehung der C-H-Bindungen instabiler (siehe Abbildung A7).

Das $3\sigma_g$ -MO (Abbildung A8) macht hauptsächlich von den p_z -Funktionen und den H-Funktionen Gebrauch und liefert den stärksten Beitrag zur σ -Elektronendichte im C_2H_2 . Bei Trans- und Cis-Verbiegung (Abbildung A9, A10) wird das $3\sigma_g$ -MO erheblich destabilisiert, was ebenfalls durch die Zunahme der Wechselwirkung der in den C-H-Bindungen konzentrierten Ladungswolken mit der zwischen den C-Atomen befindlichen Ladung verursacht wird.

Die Elektronenverteilung der π -Orbitale $|\pi_{ux}$ (Abbildung A11) und $|\pi_{uy}$ umhüllt die σ -Elektronenbindung zwischen den C-Atomen.

Bei Trans- und Cis-Winkelung (Abbildung A12, A13) weicht die in der Molekülebene liegende $3b_u$ - bzw. $4a_1$ -Komponente des π -Orbitals unter Hybridisierung $sp \rightarrow sp^2$ in den Raum der Winkelhalbierenden des C-C-H-Winkels aus. Während dieser Ausweicheffekt bei Trans-Winkelung eine Stabilisierung des MO's bringt, erfolgt bei Cis-Winkelung eine Destabilisierung, weil beim Eindrehen der C-H-Bindungen zur gleichen Seite die $|\pi_{ux}$ -Ladungswolke und die in den C-H-Bindungen konzentrierte Ladung stark aneinander gedrängt werden (Bei Trans-Winkelung bis 60° nimmt das Coulombintegral $J(3a_g, 3b_u)$ von 0.40206 bei 0° auf 0.39717 ab, bei Cis-Winkelung nimmt $J(3a_1, 4a_1)$ auf 0.42080 zu).

Durch den beschriebenen Ausweicheffekt des $1\pi_{ux}$ -Orbitals nimmt seine Elektronendichte in der Mittelebene zwischen den C-Atomen insgesamt ab, so daß die Wechselwirkung mit dem senkrecht zur Molekülebene orientierten $1\pi_{uy}$ -Orbital bei Trans- und bei Cis-Winkelung abnimmt. Als Folge hiervon wird $1\pi_{uy}$ in beiden Fällen leicht stabilisiert.

Die im Grundzustand besetzten Orbitale zeigen überwiegend Stabilisierung bei Trans- und bei Cis-Winkelung. Tatsächlich nimmt auch die gesamte Elektronenenergie bei Winkelung ab (siehe Tabelle 7), aber die Kernwechselwirkung nimmt wesentlich stärker zu, so daß die Gesamtenergie für die lineare Kernanordnung minimal wird.

Die Abbildungen A14 und A15 zeigen die Gesamtdichte des linearen Moleküls im Grundzustand und bei 60° Trans-Winkelung. Die bei weitem stärkste Stabilisierung bei Winkelung erfährt das im Grundzustand unbesetzte Orbital $4a_g - 1\pi_{gx} - 3b_2$ (Abbildungen A16, A17, A18). Das $1\pi_g$ -Orbital ist C-C-antibindend. Bei Trans-Winkelung weichen nun zwei der vier Ladungswolken des $1\pi_{gx}$ bei Hybridisierung der in den C-H-Bindungen konzentrierten Ladung aus. Gleichzeitig beginnen sich die gedrehten Hybridfunktionen zwischen den C-Atomen zu überlappen, und es bildet sich eine durch das Molekülzentrum gehende bindende Ladungsbrücke zwischen den Wasserstoffkernen. In der qualitativen MO-Theorie ist als Hauptgrund für die Stabilisierung des $1\pi_g$ -Orbitals die durch den Ausweicheffekt verminderte Wechselwirkung mit der G-Bindung angegeben worden (15). Die Rechnungen

zeigen aber, daß diese Wechselwirkung zunimmt. Der Grund für die Stabilisierung liegt bei dem überschüssigen Gewinn an potentieller Energie, der durch die Überlappung zwischen den C-Atomen und das Einwandern der Wasserstoffkerne in die bindende Ladungsbrücke verursacht wird. Das in Abbildung A17 gezeichnete $4a_g$ -Orbital ist ein virtuelles Orbital des Grundzustands und daher nicht optimal für irgendeinen angeregten Zustand. Zum Vergleich ist in Abbildung A19 das aus der SCF-Berechnung der Konfiguration $3a_g^2 3b_u^2 4a_g^2$ erhaltene doppelt besetzte $4a_g^*$ -Orbital dargestellt. Es zeigt eine noch stärkere Elektronendichte in der C-C- und C-H-bindenden Ladungsbrücke. Tabelle 7 enthält die Orbitalenergie des Orbitals $4a_g^*$, die wie die des virtuellen MO's von 0° bis 80° Winkelung eine kräftige Erniedrigung zeigt.

Das $3b_2$ -MO bleibt zwar C-C-antibindend, erfährt aber bei der Ausbildung zweier C-H-Bindungen eine sogar noch etwas größere Stabilisierung als das $4a_g$ -Orbital (siehe Abbildung A18).

Die Orbitalenergie des senkrecht zur Molekülebene orientierten virtuellen $1\pi_{gy}$ -MO's bleibt bei Winkelung fastkonstant. In Wirklichkeit dürfte sie sich je nach seiner Besetzung und der Besetzung der inneren MO's leicht ändern.

Das $3\sigma_u$ -MO ist C-C- und C-H-antibindend. Seine weit außen liegende, schalenförmige Ladungsverteilung füllt den Raum aus, der von den π -Orbitalen übrig gelassen wird. Bei Winkelung verändert sich das MO nur wenig, es bleibt streng antibindend und wird instabiler (Abbildung A20: $3\sigma_u$, Abbildung A21: $4b_2$, 60° Cis).

Es ist damit wahrscheinlich, daß nur solche angeregten Zustände eine nichtlineare Kernanordnung haben werden, in denen das $4a_g-1\pi_g-3b_2$ -MO besetzt ist.

5) Ergebnisse der CI-Rechnungen

Auf der Basis der nach Abschnitt 4 mit einem Satz von 24 Gaußgruppen berechneten SCF-MO's des Grundzustands werden CI-Rechnungen durchgeführt. Die in Abschnitt 3 für die CI-Testrechnung verwendete Einteilung des MO-Basissatzes in Core- und Valenz-Orbitale wird beibehalten. Die für neun Kerngeometrien (80° Trans- bis 80° Cis-Winkelung) berechneten Energiewerte für den Grundzustand und für angeregte Zustände sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Abbildung 4 zeigt die zugehörigen Potentialkurven. Sie wurden teilweise durch Interpolation der berechneten Energiewerte mit Polynomen achten Grades erhalten.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der früheren CI-Testrechnung (Abschnitt 3) ist folgendes zu sagen:

- Die Reihenfolge der unteren Zustände ist gleichgeblieben (Abbildungen 2 und 4), die höheren Zustände $^3\Pi_g$ und $^1\Pi_g$ liegen aber jetzt tiefer als der $^5\Sigma_g^+$ -Zustand.
- Der 1B_2 - $^1\Delta_u$ - 1B_u -Zustand hat jetzt Minima der Energie bei je etwa 30° Trans- und Cis-Winkelung. Die Potentialmulden sind allerdings noch ziemlich flach.
- Die vertikale Anregungsenergie für den $^1\Sigma_u^-$ -Zustand hat sich um 0.92 eV erniedrigt (siehe Tabelle 6 und 12), für den $^1\Delta_u$ -Zustand beträgt die Erniedrigung 1.22 eV. Der auf 24 Gaußgruppen aufgebauten VMO-Basissatz bringt also auch eine bessere Repräsentation der angeregten Zustände. Dies zeigt sich in den CI-Wellenfunktionen aller Zustände (Tabellen 10 und 11) an der Zunahme der Koeffizienten der führenden Konfigurationen (Tabelle 10a zeigt zum Vergleich zwei Wellenfunktionen der früheren CI-Rechnung).

Die CI-Energie des linearen Grundzustandes erreicht nun mit -76.82739 a.u. 99.27 % der experimentellen Energie. Der Wert liegt um 0.00089 a.u. tiefer als bei einer Rechnung von Peyerimhoff und Buenker, bei der der gleiche Basissatz von 24 Gaußgruppen im SCF verwendet wurde, bei dem aber das $3\sigma_u$ -Orbital nicht in das CI einbezogen wurde (26). Der beste bisher berechnete Energiewert, der die Hartree-Fock-Grenze erreichen soll, liegt bei -76.85397 a.u. (STO-Basis, einschließlich d- und f-Funktionen (10)).

Abb,4: Gesamtenergie von C_2H_2 im Grundzustand und in
angeregten Zuständen
 α ist der Winkel, um den die C-H-Bindungen aus der
linearen Anordnung herausgedreht sind.



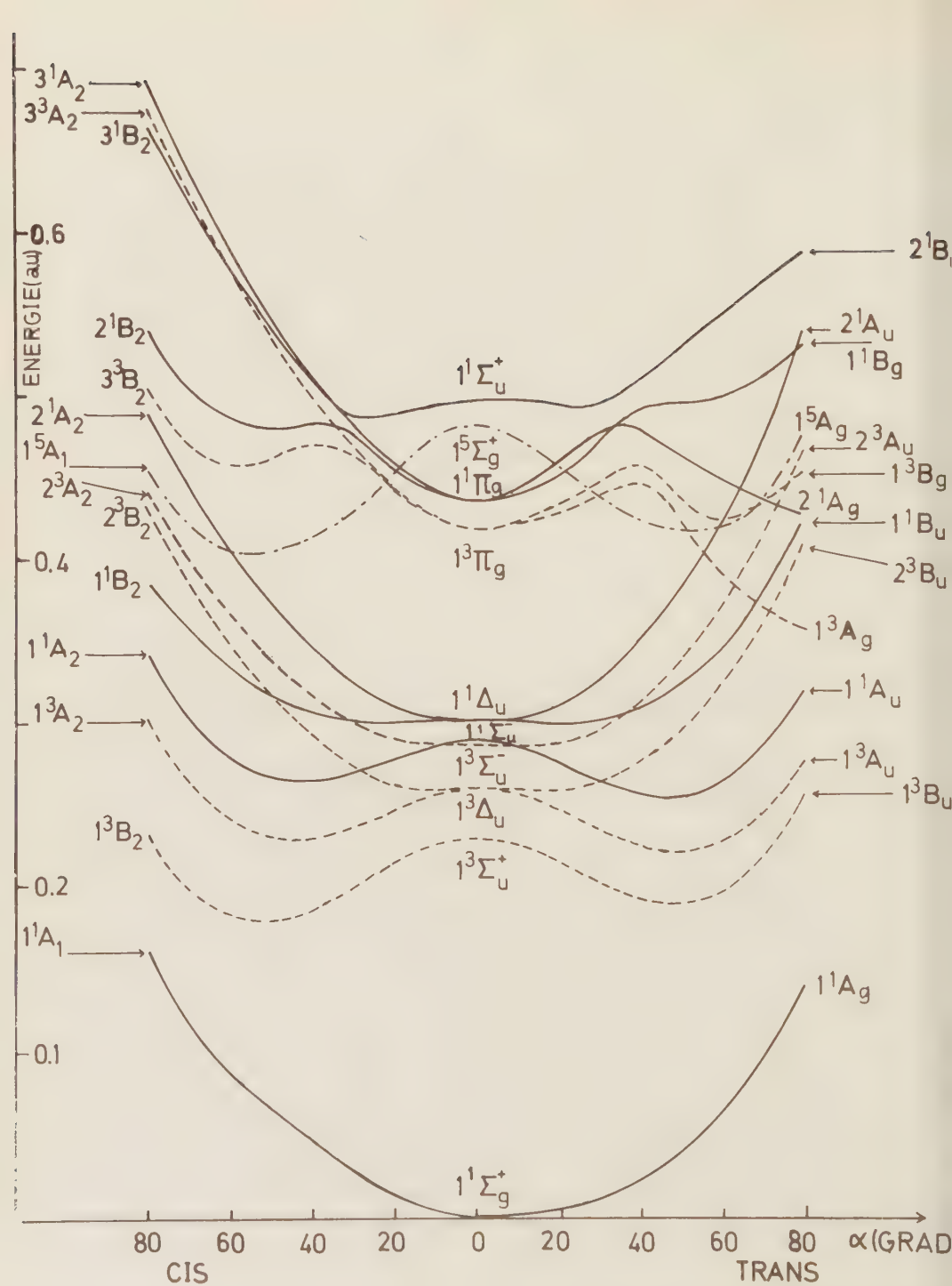


Tabelle 9: CI-Energien der Anregungszustände

Die Energiewerte sind als Differenzen zur CI-Energie des linearen Grundzustands, $E = -76.82739$ a.u., angegeben.

CI-s	80	60	40	20	0	20	40	60	80	Trans
1^1A_1	0.16121	0.08751	0.04691	0.01087	0.00000	0.00516	0.02314	0.06382	0.14042	1^1A_g
1^3B_2	0.23173	0.18237	0.18474	0.21263	0.22900	0.21620	0.19212	0.19619	0.25489	1^3B_u
1^3A_2	0.30082	0.24048	0.22938	0.24619	0.25875	0.24784	0.22521	0.22624	0.27626	1^3A_u
2^3B_2	0.43047	0.34752	0.29335	0.26151	0.25875	0.25719	0.27528	0.32161	0.40805	2^3B_u
2^3A_2	0.43907	0.36635	0.31783	0.28973	0.28736	0.28766	0.31149	0.36829	0.46487	2^3A_u
1^1A_2	0.34287	0.28025	0.26422	0.27658	0.28743	0.27639	0.25644	0.26262	0.31846	1^1A_u
1^1B_2	0.38579	0.33354	0.30684	0.29971	0.30115	0.30058	0.30857	0.34431	0.42018	1^1B_u
2^1A_2	0.48927	0.40586	0.34618	0.30920	0.30115	0.30877	0.34712	0.42125	0.53787	2^1A_u
3^3A_2	0.67497	0.57941	0.50198	0.44430	0.41768	0.42510	0.44431	0.39010	0.35836	1^3A_g
3^3B_2	0.50465	0.45894	0.46937	0.44204	0.41768	0.41393	0.45486	0.42319	0.45350	1^3B_g
3^1A_2	0.69291	0.59221	0.51476	0.45860	0.43476	0.45781	0.47831	0.44891	0.42455	2^1A_g
2^1B_2	0.54193	0.48653	0.48124	0.45461	0.43467	0.44920	0.49037	0.49654	0.53756	1^1B_g
1^5A_1	0.45561	0.40659	0.41488	0.45203	0.48129	0.45825	0.42370	0.41944	0.47359	1^5A_g
3^1B_2	0.66559	0.57957	0.50731	0.48700	0.49582	0.49438	0.50634	0.54790	0.58607	2^1B_u

Tabelle 10: CI-Wellenfunktionen (MO-Basis mit 24 Gaußgruppen)

Die angegebenen Zahlenwerte sind die CI-Koeffizienten der normierten Zustandsfunktionen Ψ_k^{ps} (Siehe Abschnitt 1). Es werden nur solche Konfigurationen aufgeführt, deren Koeffizient betragsmäßig $\gtrsim 0.1$ ist. Bleibt ein Zahlenfeld leer, so ist der Koeffizient bei der betreffenden Kernanordnung betragsmäßig kleiner geworden als die Beträge der Koeffizienten von anderen Konfigurationen, die nicht erscheinen, weil ihr Koeffizient für keine Kernanordnung dem Betrage nach größer als 0.1 ist. Tabelle 10a zeigt zum Vergleich die Wellenfunktionen zweier Zustände, die mit der auf 14 Gaußgruppen aufgebauten SCF-MO-Basis (Abschnitt 3) berechnet worden waren.

Bei höheren Anregungszuständen sind die Wellenfunktionen nur für solche Kernanordnungen angegeben, die in diesem Abschnitt und in Abschnitt 6 näher betrachtet werden.

	20	40	60	80
1^1A_g $3a_g^2 3b_u^2 1a_u^2$	0.97799	0.97102	0.95991	0.94839
$3a_g^2 3b_u 1a_u 4a_g 1b_g$	-0.12660	-0.13607	-0.14698	-0.15612
$3a_g^2 1a_u^2 4a_g^2$	-0.11969	-0.15810	-0.20444	-0.23713
$3a_g^2 3b_u^2 1b_g^2$	-0.10424	-0.10350	-0.10237	-0.10115
1^1A_1 $3a_1^2 1b_1^2 4a_1^2$	0.97799	0.96940	0.95316	0.94076
$3a_1^2 1b_1 4a_1 3b_2 1a_2$	0.12183	0.12348	-0.12059	-0.11353
$3a_1^2 1b_1^2 3b_2^2$	-0.11944	-0.16560	-0.22919	-0.26129
$3a_1^2 4a_1^2 1a_2^2$	-0.10403	-0.10224	-0.10000	-0.09858
1^3A_u $3a_g^2 3b_u^2 1a_u 4a_g$	0.89983	0.96926	0.97776	0.97773
$3a_g^2 3b_u 1a_u^2 1b_g$	0.42159	0.21242	0.15381	0.13390
$3a_g^2 3b_u 4a_g^2 1b_g$	-0.09450	-0.11230	-0.13022	-0.14394

Tabelle 10, Fortsetzung

		20	40	60	80
2^1B_u	$3a_g^2 3b_u 1a_u^2 4a_g$	0.64993	-0.23712	0.54846	
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 1b_g$	0.70529	0.95645	0.75423	0.26699
	$3a_g^2 1a_u 4a_g^2 1b_g$	-0.20167	-0.16419	-0.29681	
	$3a_g 3b_u 1a_u^2 4a_g^2$				0.87713
3^1B_2	$3a_1 1b_1^2 4a_1^2 3b_2$	-0.29898	0.18474	-0.30539	0.40929
	$3a_1^2 1b_1 4a_1^2 1a_2$	0.67586	0.13936	-0.37928	0.44008
	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 3b_2$	0.57827	0.95784	0.81661	0.69136
	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 4b_2$	-0.22385		0.18120	-0.26182
1^3B_g	$3a_g^2 3b_u 1a_u 4a_g^2$		0.81467	0.87602	0.89430
	$3a_g^2 3b_u^2 4a_g 1b_g$		0.48380	0.43226	0.40157
	$3a_g^2 1a_u^2 4a_g 1b_g$		-0.22438	-0.16832	-0.15036
	$3a_g^2 3b_u 1a_u 1b_g^2$		-0.17641	-0.12302	-0.10285
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 4b_u$		-0.13910		
1^1B_g	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 4b_u$		0.96512	0.02270	
	$3a_g 3b_u^2 1a_u^2 1b_g$		0.15308		0.09977
	$3a_g^2 3b_u 1a_u 4a_g^2$		0.09899	0.91762	0.93608
	$3a_g^2 1a_u 4a_g^2 4b_u$		-0.13982	0.01198	0.01617
	$3a_g^2 1a_u^2 4a_g 1b_g$			-0.17818	-0.15536
	$3a_g^2 3b_u 1a_u 1b_g^2$			-0.11178	-0.08025
	$3a_g^2 3b_u^2 4a_g 1b_g$			0.33519	0.28428

Tabelle 10, Fortsetzung

		20	40	60	80
1^3A_2	$3a_1^2 1b_1 4a_1^2 3b_2$	0.91843	0.96837	0.97183	0.96894
	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 1a_2$	0.37716	0.20627	-0.16925	-0.16769
	$3a_1^2 4a_1 3b_2^2 1a_2$	-0.09460	-0.11137	0.13100	0.14178
1^3B_u	$3a_g^2 3b_u 1a_u^2 4a_g$	0.89484	0.96320	0.97238	0.97034
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 1b_g$	0.42550	0.23023	0.18222	0.17672
	$3a_g^2 3b_u 4a_g 1b_g^2$	-0.11232	-0.12060	-0.12392	-0.12488
1^3B_2	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 3b_2$	0.93013	0.97390	0.97857	0.97905
	$3a_1^2 1b_1 4a_1^2 1a_2$	0.34080	0.17180	-0.13161	-0.11814
	$3a_1^2 4a_1 3b_2 1a_2^2$	-0.11483	-0.11968	-0.12167	-0.12208
2^3B_u	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 1b_g$	0.89449	0.95645	0.95580	0.94557
	$3a_g^2 3b_u 1a_u^2 4a_g$	-0.42939	-0.23712	-0.19332	-0.19288
	$3a_g^2 1a_u 4a_g^2 1b_g$	-0.11412	-0.16419	-0.21530	-0.25089
2^3B_2	$3a_1^2 1b_1 4a_1^2 1a_2$	0.93036	0.96732	0.95501	0.91366
	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 3b_2$	-0.34406	-0.17820	0.14345	0.13378
	$3a_1^2 1b_1 3b_2^2 1a_2$	-0.11987	-0.17593	-0.24681	-0.28523
1^1A_u	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 4a_g$	0.95629	0.98597	0.96927	0.98944
	$3a_g^2 3b_u 1a_u^2 1b_g$	-0.28068	-0.14384	-0.11469	-0.10905
	$3a_g^2 3b_u 4a_g^2 1b_g$	0.07059	0.07335	0.07556	0.07142
1^1A_2	$3a_1^2 1b_1 4a_1^2 3b_2$	0.96111	0.98558	0.98730	0.98709
	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 1a_2$	-0.26277	-0.13986	0.11774	0.11218
	$3a_1^2 4a_1 3b_2^2 1a_2$	0.07004	0.07452	-0.08116	-0.08216

Tabelle 10, Fortsetzung

		20	40	60	80
2^3A_u	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u^2 1b_g$	0.90036	0.96867	0.97617	0.96911
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 4a_g$	-0.42410	-0.21631	-0.15967	-0.14075
	$3a_g^2 1a_u 4a_g 1b_g^2$	-0.08267	-0.10266	-0.11737	-0.12021
	$3a_g 3b_u 1a_u^2 4a_g 1b_u$	-0.01767	-0.03371	-0.05751	-0.13154
2^3A_2	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 1a_2$	0.92035	0.97066	0.97348	0.96881
	$3a_1^2 1b_1 4a_1^2 3b_2$	-0.37890	-0.20985	0.17541	0.17481
	$3a_1^2 1b_1 3b_2 1a_2^2$	-0.08552	-0.10641	0.12410	0.12630
1^1B_u	$3a_g^2 3b_u 1a_u^2 4a_g$	0.73210	0.76994	0.79314	0.79753
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 1b_g$	-0.67809	-0.63332	-0.60031	-0.56737
	$3a_g 3b_u 1a_u^2 4a_g^2$			0.06167	0.17736
1^1B_2	$3a_1 1b_1^2 4a_1^2 3b_2$	0.01384		0.09164	0.20848
	$3a_1^2 1b_1 4a_1^2 1a_2$	-0.64629	-0.55395	0.45996	0.34591
	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 3b_2$	0.07618	0.82785	0.87469	0.90051
	$3a_1^2 1b_1 3b_2^2 1a_2$	-0.05130	-0.07506	0.10884	0.14009
2^1A_u	$3a_g^2 3b_u 1a_u^2 1b_g$	0.95642	0.98527	0.98752	0.97895
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 4a_g$	0.28271	0.14689	0.11897	0.11181
2^1A_2	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 1a_2$	0.96172	0.98597	0.98648	0.98088
	$3a_1^2 1b_1 4a_1^2 3b_2$	0.26481	0.14358	-0.12386	-0.11939

Tabelle 10, Fortsetzung

	40	60	80	100	120
2^1A_g $3a_2^21a_u^24a_2^2$ $3g_u^21g^2$	-0.51663	-0.35506	-0.21128	-0.22346	-0.07239
$3a_2^23b_u^21b^2$ $3g_u^2g^2$	-0.21837	-0.07820		0.01877	0.01135
$3a_2^23b_u^24a_2^2$ $3g_u^24g^2$	0.34937	0.26858	0.04149	-0.01168	-0.01904
$3a_2^23b_u^21a_u^24a_2^2$ $3g_u^24g^2$	0.35465	0.84324	0.95520	0.92803	0.97033
$3a_2^23b_u^21a_u^24b_u$ $3g_u^2g^21a_u^2$	0.31574	0.07922	0.03163	-0.01508	0.01289
$3a_2^23b_u^21a_u^24a_2^21b_g$ $3g_u^2g^21a_u^2$	0.55773	0.22047	-0.11840	0.05339	0.18590
$3a_2^21a_u^24a_2^2$ $3g_u^2g^21a_u^2$			-0.09754	-0.18015	-0.03766
$3a_2^21a_u^24a_2^2$ $3g_u^2g^21a_u^2$				0.14754	0.04205
$3a_2^23b_u^24a_2^21b_g$ $3g_u^2g^21a_u^2$				-0.10364	-0.09314
$3a_2^23b_u^21a_u^24a_2^21b_g$ $3g_u^2g^21a_u^2$				-0.11127	-0.03082
1^3A_g $3a_g^23b_u^21a_u^24a_g^2$ $3g_u^2g^21a_u^2$	0.98093	0.98185	0.97933	0.97619	0.97187
$3a_g^23b_u^21a_u^24a_g^21b_g$ $3g_u^2g^21a_u^2$	-0.09365	-0.10801	-0.11755	0.09653	
$3a_g^23b_u^24a_g^21b_g$ $3g_u^2g^21a_u^2$	-0.10526	-0.10122	-0.09593	-0.09083	-0.08977
$3a_g^23b_u^21a_u^24a_g^21b_g$ $3g_u^2g^21a_u^2$	0.08905	0.04345	0.06202	-0.11758	-0.15711

Bei 20° Trans:

$3a_g^23b_u^21a_u^24b_u$ 0.98695

Tabelle 10a

	Trans	40	20	20	40 Cis	
$1^1 A_g$	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u^2$	0.95694	0.96403	0.96411	0.95621	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1^2$
	$3a_g^2 1a_u^2 4a_u^2$	-0.18223	-0.14912	-0.13553	-0.13385	$3a_1^2 4a_1^2 1a_2^2$
	$3a_g^2 3b_u^2 1b_u^2$	-0.13727	-0.13673	-0.14611	-0.18394	$3a_1^2 1b_1^2 3b_2^2$
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u^2 4a_u^2 1b_g$	0.15853	0.15265	0.13951	0.13510	$3a_1 1b_1^2 4a_1 3b_2 1a_2$
$1^1 A_u$	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u^2 4a_u^2$	0.97173	0.90712	0.91195	0.96895	$3a_1^2 1b_1 4a_1^2 3b_2$
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u^2 1b_g$	0.19680	-0.39949	-0.38570	-0.20459	$3a_1^2 1b_1^2 4a_1 1a_2$
	$3a_g^2 3b_u^2 4a_u^2 1b_g$	-0.10490	0.10187	0.10057	0.10403	

Tabelle 11: CI-Wellenfunktionen für Zustände mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie

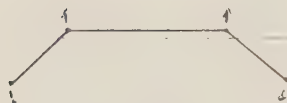
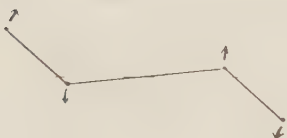
				Ordnung der Säkulargl.
$1^1 \Sigma_g^+$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^4$	0.98024		18
	$3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_g^2$	0.13471		
	" " "	-0.11726		
$1^3 \Sigma_u^+$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99146		14
	$3\sigma_g^2 1\pi_u 1\pi_g^3$	-0.12903		
$1^3 \Delta_u$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99427		12
	$3\sigma_g^2 1\pi_u 1\pi_g^3$	-0.10551		
$1^3 \Sigma_u^-$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99641		11
	$3\sigma_g^2 1\pi_u 1\pi_g^3$	-0.08226		
$1^1 \Sigma_u^-$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99650		9
	$3\sigma_g^2 1\pi_u 1\pi_g^3$	0.08156		
$1^1 \Delta_u$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99814		10
	$3\sigma_g^2 1\pi_u 1\pi_g^3$	0.05788		
$1^3 \pi_g$	$3\sigma_g 1\pi_u 3\sigma_u$	0.99061		20
	$3\sigma_g^2 1\pi_u 1\pi_g^2 3\sigma_u$	0.08638		
	" " " "	-0.07704		
	" " " "	0.05646		
	" " " "	0.04244		
$1^5 \Sigma_g^+$	$3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_g^2$	0.99994		

Tabelle 11: Fortsetzung

$1^1\pi_g$	$3G_g^2$	$1\pi_u^3$	$3G_u$	0.98802	16
	$3G_g^2$	$1\pi_u$	$1\pi_g^2$	$3G_u$	-0.08660
	"	"	"	"	0.07692
	"	"	"	"	0.06915
	$3G_g$	$1\pi_u^4$	$1\pi_g$	-0.07215	
$1^1\Sigma_u^+$	$3G_g^2$	$1\pi_u^3$	$1\pi_g$	0.96156	12
	$3G_g^2$	$1\pi_u$	$1\pi_g^3$	-0.26450	
	$3G_g$	$1\pi_u^4$	$3G_u$	0.07176	

Eine Polynominterpolation der Potentialkurve des Grundzustandes (Abbildung 4) liefert für den Trans-Zweig eine Fundamentalfrequenz für die Transwinkelungsschwingung von 518 cm^{-1} , für den Cis-Zweig ergibt sich 720 cm^{-1} . Die experimentellen Werte lauten $\nu_{\text{trans}} = 613\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{cis}} = 731\text{ cm}^{-1}$ (15).

Eine qualitative Erklärung der größeren Abweichung der Trans-Frequenz vom experimentellen Wert ergibt sich aus Abbildung 5: Die Mitbewegung der C-Kerne vergrößert die dynamische Direktionskraft stärker bei der Transschwingung als bei der Cis-Schwingung.



Bei Betrachtung der angeregten Zustände fällt zunächst auf, daß bei den von der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung herrührenden Zuständen $\Sigma_u^-, \Sigma_u^+, \Delta_u$ die tieferliegenden Triplet-Zustände eine Reihenfolge einnehmen, die der Reihenfolge der Singulettzustände ge-

rade entgegengesetzt ist. $\sum_u^+$ -Zustände können nun nur auftreten, wenn das π^* -Orbital in derselben Ebene liegt, wie das π -Orbital, aus dem die Anregung erfolgt ist (Anregung $\pi \rightarrow \pi^*$), bei $\sum_u^-$ -Zuständen liegt π^* in der Ebene, die zur Ebene des π -MO's senkrecht steht (Anregung $\pi \rightarrow \bar{\pi}^*$), bei Δ_u -Zuständen kommen die beiden Typen der Anregung gemischt vor. Liegen nun π und π^* in der gleichen Ebene, so ist das Austauschintegral wegen der stärkeren gegenseitigen Überlappung größer als wenn π und π^* verschiedene Orientierung haben. Tabelle 11 zeigt, daß die betreffenden Zustände im CI sehr gut durch eine einzige Elektronenkonfiguration repräsentiert werden, so daß die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen im wesentlichen durch das Austauschintegral $K(\pi, \pi^*)$ bzw. $K(\pi, \bar{\pi}^*)$ gegeben ist. Es ist damit klar, daß die Energiedifferenz zwischen Triplett- und Singulettzustand am größten für den $\sum_u^+$ -Zustand und am kleinsten ist für den $\sum_u^-$ -Zustand und daß sie einen mittleren Wert hat für den Δ_u -Zustand. Da andererseits die Energiedifferenz zwischen einem angeregten Triplettzustand und dem Grundzustand ungefähr durch $\bar{\sigma} = \epsilon_{\pi^*} - \epsilon_{\pi} - J(\pi, \pi^*)$ bzw. durch $\bar{\sigma} = \epsilon_{\pi^*} - \epsilon_{\pi} - J(\pi, \bar{\pi}^*)$ gegeben ist, ist verständlich, daß der ${}^3\sum_u^+$ der stabilste und der ${}^3\sum_u^-$ der instabilste der Triplettzustände ist ($\epsilon_{\pi^*}, \epsilon_{\pi}$ sind die Orbitalenergien, $J(\pi, \pi^*)$ ist das Coulombintegral über die dem Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ bzw. $\pi \rightarrow \bar{\pi}^*$ entsprechenden MO's, siehe auch (26)).

Bei Winkelung des Kerngerüsts verhalten sich die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustände folgendermaßen: unabhängig vom Anregungstyp, d.h., unabhängig davon, ob die Anregung aus dem $1\pi_{ux}$ oder $1\pi_{uy}$ -Orbital erfolgt, zeigen nur die Zustände eine Stabilisierung der Gesamtenergie, in denen das stark stabilisierende $3b_2-1\pi_g-4a_g$ -MO besetzt wird (siehe Abschnitt 4). Eine Ausnahme bildet der mit dem $1\sum_u^+$ korrelierende 3^1B_2 -Zustand, der mit dem vom $1^1\pi_g$ herrührenden 2^1B_2 -Zustand in starker Wechselwirkung steht. Aufgrund der qualitativen MO-Theorie ist dieses Verhalten der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustände schon vermutet worden (14-17), konnte aber insbesondere bezüglich der Cis-Winkelung nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden.

Es gibt keine experimentellen Beweise oder Hinweise für die nichtlineare Struktur der beiden untersten Triplettzustände.

In optischen Spektren wurden diese Zustände nicht gefunden, was verständlich ist, da ihre Kombination mit dem Grundzustand spinverboten ist. Übergänge zu dem ${}^3\Delta_u-{}^3A_2$ -Zustand sind außerdem symmetrieverboten, Kombinationen mit den nicht-linearen Zuständen werden zusätzlich unwahrscheinlich aufgrund des Franck-Condon-Prinzips. Die größten Wellenlängen, die bisher in optischen Spektren des Azetylens gemessen wurden, liegen zwischen 2900 und 2400 Å. die entsprechenden Banden wurden von Dyne (42) in einem Emissionsspektrum gefunden, aber nicht genauer analysiert. Da das kurzwellige Ende der Emissionsbanden etwa mit dem langwelligen Ende der ersten Absorptionsbande des Azetylens zusammenfällt, die zur Anregung $1^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1A_u$ gehört, vermutete Dyne, daß auch das Emissionsspektrum diesem Übergang zuzuordnen sei.

Die Existenz der beiden tiefliegenden Tripletzustände wurde von Trajmar u.a. (43) durch Elektronenstoßanregung und Messung des Elektronenenergieverlustspektrums in Abhängigkeit vom Streuwinkel eindeutig nachgewiesen. Die Anregungsenergien ergaben sich zu 5.2 und 6.1 eV. Tabelle 12 zeigt die errechneten vertikalen Anregungsenergien, die jeweils um etwa 1 eV zu hoch liegen.

Der niedrigste Zustand, in den Elektronenübergänge aus dem Grundzustand nach den Spin- und Symmetrierauswahlregeln erlaubt sind, ist der 1^1A_u -Zustand, dessen trans-gewinkelte Struktur in den sehr gründlichen Arbeiten von Innes (40) und Ingold und King(15) nachgewiesen wurde. Die Absorptionsbanden des Übergangs, bezeichnet als $\tilde{A}$ -Banden (39), setzen bei 2369 Å ein und wurden von Ingold und King bis 2100 Å verfolgt. Ihre Intensität ist 10^4 mal schwächer als die eines erlaubten Dipolübergangs, da der Übergang "Franck-Condon-verboten" ist. Der entsprechende Cis-gewinkelte 1^1A_2 -Zustand kann nicht mit dem Grundzustand kombinieren, so daß er nicht oder nur mit wesentlich schwächerer Intensität im Spektrum erscheinen sollte. Ingold und King beobachteten auch einen Hintergrund nicht aufgelöster Banden, die hierfür in Frage kommen könnten. Zu der Tatsache, daß das Ende des $\tilde{A}$ -Überganges mit 5.9 eV (siehe Tabelle 12) unter der vertikalen Anregungsenergie von 6.1 bis 6.2 eV des $1^3\Delta_u$ -Zustandes liegt, ist zu sagen, daß Ingold

Tabelle 12: Berechnete Anregungsenergien, Zuordnung der experimentellen Daten

a = Vertikale Anregungsenergie, zum Vergleich sind die entsprechenden Werte aus den Arbeiten (18) und (26) angegeben.

b = 0-0-Übergangsenergie

c = Polarisierungsrichtung eines erlaubten elektrischen Dipolübergangs

Zustand	a	(18)	(26)	b	c	Experimentelle Daten
$1^1\Sigma_g^+$	0			0		
$1^3\Sigma_u^+$	6.20	7.27	6.29			5.2 (43)
1^3B_u				5.12		
1^3B_2				4.84		
$1^3\Delta_u$	7.02	8.53	7.09			6.1 (43); 6.2 (47)
1^3A_u				5.99		
1^3A_2				6.15		
$1^1\Sigma_u^-$	7.81	9.77	7.87			
1^1A_u				6.91	y	} 5.23 - 5.90 (15) $\tilde{A}$ (39)
1^1A_2				7.18		
$1^3\Sigma_u^-$	7.81	9.91	7.87			
$1^1\Delta_u$	8.19	10.55	8.25			} 5.99 - 8.00 $\tilde{B}$ (39) 6.6 - 7.8 (43) 7.9 (47), 7.12 (45)
1^1B_u				8.11	x, z	
1^1B_2				8.14	z	
$1^3\pi_g$	11.37	-	-			
$1^1\pi_g$	11.81	-	-			

Tabelle 12, Fortsetzung

Zustand	a	(18)	(26)	b	c
$1^5\Sigma_g^+$	13.10		13.33		
$1^1\Sigma_u^+$	13.50	17.88	13.57		
2^1B_u				13.39	x, z
3^1B_2				13.22	z

und King aus technischen Gründen nicht bis zum Ende der Banden gemessen haben. Aufgrund der Abbildung 4 und Tabelle 12 ist anzunehmen, daß die vertikale Anregungsenergie des $\tilde{A}$ -Übergangs noch um etwa 0.8 eV höher liegt. Von Howard und King (27) ist auch geschätzt worden, daß die $\tilde{A}$ -Banden mindestens bis 2000 Å (6.2 eV), eventuell bis 1800 Å (6.9 eV) reichen. Herzberg (44) vermutete aber auch einen Übergang des Typs $^1\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ in diesem Bereich. Nach Abbildung 4 kommt hierfür ein verbotener Übergang zu dem linearen $1^3\Sigma_u^-$ -Zustand in Frage.

Tabelle 12 zeigt, daß die berechnete O-O-Übergangsenergie des 1^1A_u -Zustandes 1.68 eV höher liegt als der experimentelle Wert. Die Differenz zwischen der O-O-Übergangsenergie und der vertikalen Anregungsenergie ergibt sich zu 0.9 eV, der entsprechende experimentelle Wert liegt zwischen 0.97 und 1.65 eV. Der berechnete C-C-H-Gleichgewichtswinkel ist 132° , Ingold und King fanden 120° . Die Fundamentalfrequenz für die C-C-H-Winkelungsschwingung im 1^1A_u -Zustand ergibt sich zu 970 cm^{-1} , der experimentelle Wert (15) ist 1049 cm^{-1} . Der Vergleich der experimentellen und berechneten Daten des 1^1A_u -Zustands zeigt, daß mit der bisherigen SCF- und CI-Rechnung die Gestalt der Potentialkurve dieses Zustands richtig erhalten wurde. Die Verwendung der MO's des Grundzustands in CI und des nicht optimalen C-C-Abstandes bringt aber eine beträchtliche Anhebung der gesamten Potentialkurve zu höherer

Energie. Dazu kommen eine geringe Verflachung und Verschiebung der Minima der Potentialkurve nach einem größeren C-C-H-Winkel, was durch das zu schnelle Anwachsen der Kernwechselwirkungsenergie und der Elektronenwechselwirkungsenergie bei dem Eindrehen der C-H-Bindungen wegen des zu kleinen C-C-Abstandes verursacht werden dürfte.

Im nächsten Abschnitt der Arbeit wird wenigstens für einen C-C-H-Winkel geprüft werden, um welchen Betrag die Energieverschiebung durch Optimisieren des C-C-Kernabstandes vermindert wird.

Die Absorptionsbanden des Azetylens im Bereich von 2070 bis 1550 Å werden in der Literatur als $\tilde{B}$ -Banden bezeichnet (39), sie sind noch nicht zugeordnet. Aufgrund der vorhergehenden Diskussion sollte der schwache Teil der $\tilde{B}$ -Banden im Bereich von 2070 bis 1800 Å zum Teil noch zu dem $\tilde{A}$ -Übergang und zum Teil zu dem verbotenen $1^1 \sum_g^+ - 1^3 \sum_u^-$ -Übergang gehören. In einem engeren Bereich um 1725 Å nimmt die Intensität der $\tilde{B}$ -Banden auf etwa das 100-fache der Intensität des Bereichs von 2070 bis 1800 Å zu (45). Platt u.a. (46) interpretierten diese Stelle als Beginn oder Überlagerung eines neuen Übergangs. Nach Abbildung 4 handelt es sich dabei um die spin- und symmetrieerlaubten und nur schwach "Franck-Condon-verbotenen" Übergänge in den Trans- $1^1 B_u$ und den Cis- $1^1 B_2$ -Zustand. der schwächere Endbereich der $\tilde{B}$ -Banden könnte dann symmetrieverbotenen Übergängen in den linearen $2^1 A_2 - 1^1 \Delta_u - 2^1 A_u$ -Zustand zugeordnet werden.

Die Potentialkurven der $1^1 B_u$ - und $1^1 B_2$ -Zustände haben allerdings nur sehr flache Minima. Während sich die unteren angeregten Zustände gleicher Symmetrie bei Winklung voneinander entfernen und die entsprechenden CI-Wellenfunktionen bei kleineren C-C-H-Winkeln eine führende Konfiguration bekommen, deren quadrierter Koeffizient größer als 0.9 ist, bleiben insbesondere im $1^1 B_u$ -Zustand zwei Konfigurationen für alle C-C-H-Winkel in starker Wechselwirkung (siehe Tabelle 10). Dies kann darauf hinweisen, daß die hier betrachteten Geometrien noch wesentlich von der Gleichgewichtsanordnung dieses Zustands abweichen und daß eine weitere Untersuchung seiner Potentialkurve erforderlich ist.

Die Zugehörigkeit zweier Singulett-Singulett-Übergänge (Vertikaler $\tilde{A}$ -Übergang und Übergang zum $1^1\Delta_u$ -Zustand) und eines zwischen beiden liegenden Singulett-Triplett-Übergangs ($1^1\Sigma_g^+ - 1^3\Sigma_u^-$) zum Bereich der $\tilde{B}$ -Banden wird übrigens auch durch die Ergebnisse der Experimente Trajmars u.a. (43) bestätigt. Trajmar u.a. ermittelten die Peakintensitäten des Elektronenenergieverlusts in Abhängigkeit vom Streuwinkel gegen den einfallenden Elektronenstrahl. Die dem $\tilde{B}$ -Peak zugeordnete Kurve zeigt hierbei deutlich ein intermediäres Verhalten zwischen den Kurven, die zu den ersten beiden Singulett-Triplett-Übergängen gehören (starke Abhängigkeit der Peakintensität vom Streuwinkel) und den Kurven, die erlaubten Singulett-Singulett-Übergängen höherer Energie zugeordnet sind (schwache Abhängigkeit vom Streuwinkel): die $\tilde{B}$ -Peak-Kurve verhält sich für kleine Streuwinkel wie eine Singulett-Kurve, für mittlere wie eine Singulett-Triplett-Kurve und läuft für größere Streuwinkel wieder parallel zu den Singulett-Singulett-Übergängen entsprechenden Kurven.

Das UV-Absorptionsspektrum und Elektronenanregungsspektrum des Azetylens (43, 47) zeigen übereinstimmend einen erlaubten Singulett-Übergang bei 8.2 eV Anregungsenergie, der als $1^1\Pi_u$ -Zustand identifiziert wurde (48, 49 $\tilde{C}$ -Übergang) und weitere stärkere Übergänge im Bereich von 9 bis 10 eV. Die Klassifizierung des Zustands bei 8.2 eV als $1^1\Pi_u$ -Zustand ist ziemlich sicher. Deshalb kann der nächste Zustand in Abbildung 4, der nach allen Auswahlregeln mit dem Grundzustand kombinieren kann, nämlich der $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand, nicht dem $\tilde{C}$ -Übergang entsprechen. Obwohl klar ist, daß die berechneten Anregungsenergien bei Verwendung von virtuellen MO's des Grundzustands für höhere Zustände immer schlechter werden, liegt der mit einer Anregungsenergie von etwa 19 eV berechnete tiefste $1^1\Pi_u$ -Zustand viel zu hoch um für den $\tilde{C}$ -Übergang in Frage zu kommen. Auch ein durch das Öffnen einer weiteren Schale ($2\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$) vergrößertes CI dürfte keine solche Stabilisierung des ersten $1^1\Pi_u$ -Zustandes bringen. Der Möglichkeit, daß eine Optimisierung des C-C-Abstandes den Zustand noch beträchtlich zu niedrigeren Energien verschieben könnte, steht die Schärfe des $\tilde{C}$ -Übergangs entgegen. Sie zeigt, daß der $\tilde{C}$ -Übergang keine große Änderung

der Kerngeometrie zur Folge haben kann. Es bleibt daher nur die Möglichkeit, daß es sich, dem experimentellen Befund entsprechend (48), um einen "Rydberg-Übergang" handelt, d.h. um eine Anregung in ein sehr diffuses MO, das in dem für das CI verwendeten MO-Basisatz nicht enthalten ist. In Abschnitt 8 der Arbeit wird daher versucht werden, mit einer erweiterten Gaußbasis auch derartige Orbitale zu erfassen und "Rydberg-Zustände" durch das CI-Verfahren zu erhalten.

Von den in Abbildung 4 eingezeichneten höheren Zuständen sind der 1^3A_g - und der 2^1A_g -Zustand aus zwei Gründen besonders interessant. Erstens wechselt in den CI-Wellenfunktionen beider Zustände bei etwa 40° Trans-Winkelung die führende Konfiguration. So ist z.B. $\pi_u(3b_u) \rightarrow 3G_u(4b_u)$ die Hauptkonfiguration einer Komponente des $1^3\pi_g$ -Zustands (siehe Tabelle 10), was aufgrund der Orbitalenergien zu erwarten ist. Die Konfiguration $3G_g(3a_g) \rightarrow \pi_g(4a_g)$ hat eine viel höhere Energie. Bei Winkelung wird der A_g -Zustand mit der Hauptkonfiguration $(3b_u, 4b_u)$ instabiler, der mit der Hauptkonfiguration $(3a_g, 4a_g)$ wird dagegen stark stabilisiert, da das $4a_g$ -MO besetzt ist und das destabilisierende $3a_g$ -MO nur noch einfach besetzt ist. Bei etwa 40° Trans-Winkelung nähern sich die beiden Zustände stark an und treten mit vertauschten führenden Konfigurationen wieder auseinander. Abbildung 4 zeigt noch weitere derartige Fälle.

Zweitens erfahren beide Zustände bei zunehmender Trans-Winkelung einen großen Energiegewinn. Aufgrund der Potentialkurven, die beide bei 80° Trans-Verbiegung des Kerngerüsts (C-C-H-Winkel 100°) noch kein Minimum erreicht haben, könnte man vermuten, daß stabile Isomere des Azetyls existieren könnten, die die Form eines Rhombus haben. Um den Verlauf der Potentialkurven noch weiter zu verfolgen, werden die SCF-Berechnungen des Grundzustands auch für 100° und 120° Trans-Winkelung (C-C-H-Winkel 80° bzw. 60°) durchgeführt. Tabelle 7 enthält die Orbitalenergien und SCF-Gesamtenergien, Tabelle 8 die MO-Entwicklungskoeffizienten. Für Zustände mit A_g -Symmetrie werden dann CI-Rechnungen angeschlossen. Tabelle 13 zeigt die CI-Energien der beiden interessierenden A_g -Zustände.

Tabelle 13: CI-Energien der Zustände 1^3A_g und 2^1A_g von 60°
Trans bis 120° Trans (Energienullpunkt $E=-76.82739$)

	60	80	100	120
1^3A_g	0.39010	0.35836	0.37558	0.48743
2^1A_g	0.44891	0.42455	0.42849	0.54520

Tabelle 13 ist zu entnehmen, daß beide Zustände ihr Energie-
minimum zwischen 80° und 100° Trans-Winkelung haben, daß also
eine weitere Verbiegung bis zur Bildung eines Rhombus nicht er-
folgt. Hier taucht allerdings die Frage auf, ob dies vielleicht
durch die zu großen Wechselwirkungen verhindert wird, die durch
den auf dem Grundzustandswert festgehaltenen, zu kleinen C-C-
Kernabstand verursacht werden, ähnlich wie im 1^1A_u -Zustand,
für den der errechnete Gleichgewichtswinkel um 12° vom experi-
mentellen Wert abweicht. Man kann nicht sagen, daß man bei
Existenz eines Rhombus auch für einen falschen C-C-Abstand bei
Variation des C-C-H-Winkels ein Energieminimum für die Geome-
trie eines Rhombus finden muß. Das Verhalten der Orbitalener-
gien bei spitzen C-C-H-Winkeln liefert auch keinen eindeutigen
Hinweis: einerseits werden das $2a_g$ und $2b_u$ stabiler, insbeson-
dere stabilisiert sich $3b_u$ kräftig von 80° bis 120° Trans-Win-
kelung, da es zwei C-H-C-Dreiecksbindungen bildet. Die drei C-
Bindungen des $3a_g$ -MO's (siehe Abbildung A9) lassen sich jedoch
nicht zu einem spitzen C-C-H-Winkel verbiegen, die Wasserstoff-
kerne wandern aus den ursprünglich C-H-bindenden Ladungswol-
ken heraus, das $3a_g$ -MO wird daher erheblich instabiler für
spitze C-C-H-Winkel. Ebenso geht die C-C- und C-H-bindende
Funktion des $4a_g$ -MO's verloren, da es bei Rhombusform wieder,
wie im linearen Fall, in vier nichtbindende Ladungswolken zer-
fällt. Eine Entscheidung über die Existenz der Rhombusform
kann daher nur durch Variation des C-C-H-Winkels bei gleich-
zeitiger Variation des C-C-Kernabstandes erhalten werden, was
jedoch hier nicht durchgeführt werden soll. Falls die Rhombus-
form existieren sollte, dürfte es auch schwierig sein, experi-
mentelle Beweise dafür zu finden. Wegen der zu drastischen Geo-
metrieänderung gegenüber dem Grundzustand kommt ein Nachweis
durch optische Spektren oder Elektronenstoßanregung kaum in
Frage.

6) Variation des C-C-Kernabstandes

Um einen Überblick darüber zu gewinnen, welche Fehler die Verwendung des experimentellen Gleichgewichtsabstands der Kohlenstoffatomkerne bei den bisherigen SCF- und CI-Berechnungen des Grundzustands und vor allem der angeregten Zustände im Hinblick auf ihre Reihenfolge und ihre Anregungsenergien verursacht hat, wird wenigstens für einen C-C-H-Winkel eine Variation dieses Abstands durchgeführt. Als C-C-H-Winkel wird der von Ingold und King (15) experimentell bestimmte Gleichgewichtswinkel des 1^1A_u -Zustandes von 120° gewählt. Anhand der bekannten O-O-Übergangsenergie des 1^1A_u -Zustandes wird es dann möglich werden, den durch die Verwendung der virtuellen MO's des Grundzustands entstandenen Fehler der Anregungsenergien für die unteren angeregten Zustände abzuschätzen. Die Variation des C-C-Abstandes erfolgt über folgende Werte R_{CC} : 2.622; 2.962; 3.302 a.u.

Die Abstände unterscheiden sich jeweils um 0.340 a.u., was der experimentell festgestellten Vergrößerung von 0.18 Å des C-C-Abstandes (von 2.282 auf 2.622 a.u.) bei Anregung aus dem Grundzustand in den 1^1A_u -Zustand entspricht. Die Abhängigkeit der Molekülorbitalenergien und der SCF-Energie des Grundzustands von R_{CC} bei 60° Trans-Winkelung ist Tabelle 14 zu entnehmen, in Tabelle 15 sind die entsprechenden SCF-MO-Entwicklungskoeffizienten aufgeführt.

Mit der Vergrößerung des C-C-Abstandes ist ein Abfluß von Ladung aus der Bindung zwischen den C-Atomen und eine entsprechend zunehmende Konzentration der Ladung in den beiden C-H-Gruppen verbunden. Die C-C-bindenden MO's $2a_g$, $3a_g$, $3b_u$ und $1a_u$ werden dabei instabiler. Bei den vorwiegend oder streng C-C-antibindenden MO's macht sich überwiegend das Nachlassen ihrer Coulomb-Wechselwirkung bei Auseinanderrücken der C-H-Gruppen bemerkbar, sie werden stabiler. Dies gilt für $2b_u$, $4b_u$, insbesondere für das stärkste C-C-antibindende, senkrecht zur Molekülebene orientierte π_g -Orbital $1b_g$. Ein spezielles Verhalten zeigt das $4a_g$ -MO. Es wird wie die Orbitale antibindenden Charakters bei zunehmenden C-C-Abstand stabilisiert. Während die übrigen Orbitale eine Konzentration an den

Tabelle 14: Abhängigkeit der Orbitalenergien und der SCF-Energie von R_{CC} (C-C-H-Winkel = 120°)

	2.622	2.962	3.302	R_{CC} in a.u.
$1a_g$	-11.30785	-11.34041	-11.36119	
$1b_u$	-11.30657	-11.33978	-11.36083	
$2a_g$	-1.02644	-0.97986	-0.94691	
$2b_u$	-0.78770	-0.80769	-0.82591	
$3a_g$	-0.59968	-0.58709	-0.56910	
$3b_u$	-0.41535	-0.40700	-0.40636	
$1a_u$	-0.38609	-0.35645	-0.33209	
$4a_g$	0.02693	0.00511	-0.00521	
$1b_g$	0.12812	0.08624	0.05239	
$4b_u$	0.28144	0.26004	0.22528	
E	-76.68773	-76.62167	-76.55046	
E_{el}	-99.57178	-97.70829	-96.19082	
E_{kin}	76.36569	76.08237	76.00364	
E_{pot}	-223.84989	-219.86240	-216.78049	
E_{rep}	47.91242	46.07174	44.58603	
V_{Nuc}	22.88405	21.08662	19.64036	
$\frac{-E_{kin}}{E}$	0.99580	0.99296	0.99286	

C-Kernen zeigen und eine nachlassende Polarisierung in C-C-Bindungsrichtung (Zunahme der Koeffizienten der s-Gruppen, Abnahme der Koeffizienten der p_z -Gruppen mit langer Reichweite) zeigen, verhält sich das $4a_g$ MO umgekehrt. Es scheint seinen leicht C-C-bindenden Charakter nicht nur zu behalten, sondern für größere C-C-Abstände noch etwas zu verstärken. Da nun alle im Grundzustand nicht besetzten Orbitale mit wachsendem C-C-Kernabstand stabiler werden, kann man damit rechnen, daß bei Optimisierung des C-C-Abstandes für höhere angeregte Zustände noch erhebliche Umordnungen der Reihenfolge stattfinden können.

Tabelle 16 zeigt die Abhängigkeit der CI-Energien vom Abstand der C-Kerne bei 60° Trans-Winkelung, in Abbildung 6 sind die zugehörigen Potentialkurven gezeichnet.

Tabelle 15: Abhängigkeit der SCF-MO-Koeffizienten von R_{GG} (C-C-H-Winkel = 120°)

a: $R_{GG} = 2.622$ b: $R_{GG} = 2.962$ c: $R_{GG} = 3.302$

	s_1	s_2	s_3	s'_3	p_x	p_z	p'_x	p'_z	h	h'
1a _g	a	0.03671	0.69225	0.00282	± 0.00047	-0.00052	± 0.00034	0.00027	0.00052	-0.00086
	b	0.03672	0.69243	0.00220	± 0.00057	-0.00018	± 0.00032	0.00013	0.00056	-0.00097
	c	0.03672	0.69254	0.00183	± 0.00073	0.00008	± 0.00018	0.00003	0.00057	-0.00093
2a _g	a	-0.00760	-0.16321	0.36954	± 0.03916	-0.13000	± 0.00268	0.00337	0.09186	0.03816
	b	-0.00734	-0.15696	0.36508	± 0.05352	-0.07592	± 0.00201	-0.00263	0.10878	0.04509
	c	-0.00716	-0.15289	0.35927	± 0.06995	-0.02638	± 0.00231	-0.00548	0.12482	0.05699
3a _g	a	0.00038	0.00768	-0.02235	± 0.19680	0.40329	± 0.03197	0.06512	0.18500	0.18554
	b	0.00086	0.01817	-0.04567	± 0.22349	0.38155	± 0.03158	0.06986	0.17975	0.19423
	c	0.00144	0.03134	-0.07128	± 0.25231	0.34711	± 0.03650	0.07102	0.17266	0.20240
1b _u	a	± 0.03672	± 0.69261	± 0.00167	± 0.00379	± 0.00033	-0.00006	± 0.00135	± 0.00041	± 0.00033
	b	± 0.03673	± 0.69261	± 0.00149	± 0.00329	± 0.00066	-0.00012	± 0.00123	± 0.00043	± 0.00033
	c	± 0.03673	± 0.69263	± 0.00135	± 0.00292	± 0.00082	-0.00027	± 0.00115	± 0.00044	± 0.00032
2b _u	a	± 0.00526	± 0.11316	± 0.26301	0.19147	± 0.16592	0.01503	± 0.01352	± 0.19055	± 0.13887
	b	± 0.00563	± 0.12027	± 0.28641	± 0.19140	0.17778	± 0.15480	± 0.00740	± 0.18715	± 0.13750
	c	± 0.00592	± 0.12589	-0.30425	0.16944	-0.14018	0.00357	-0.00197	-0.18369	-0.13575

Tabelle 15: Fortsetzung

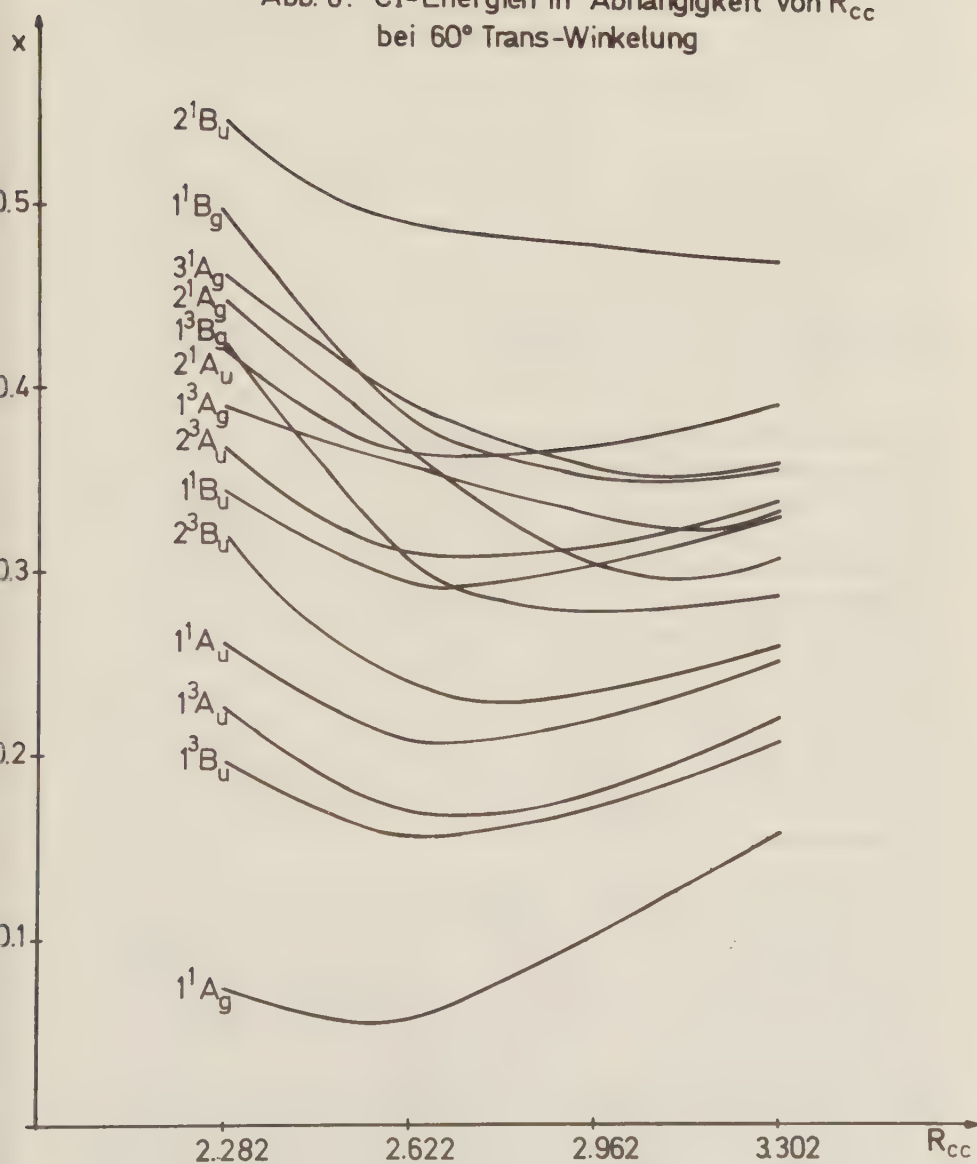
	s_1	s_2	s_3	s'_1	p_x	p_z	p'_x	p'_z	h	h'
3b _u a	± 0.00394	± 0.08340	∓ 0.21367	∓ 0.19463	0.37087	∓ 0.09927	0.18873	∓ 0.07758	± 0.04105	± 0.01415
b	± 0.00405	± 0.08570	∓ 0.22072	∓ 0.24717	0.36964	∓ 0.05718	0.19210	∓ 0.05338	± 0.06059	± 0.04861
c	± 0.00424	± 0.08988	∓ 0.22997	∓ 0.29230	0.36842	∓ 0.00979	0.18546	∓ 0.02915	± 0.07749	± 0.08299
4a _g a	0.00144	0.03580	-0.04314	-0.40550	± 0.31087	-0.26376	± 0.33439	-0.26131	0.10271	0.21386
b	0.00146	0.03591	-0.04838	-0.36864	± 0.31133	-0.28279	± 0.28374	-0.26349	0.08522	0.18264
c	0.00139	0.03349	-0.05004	-0.33045	± 0.30086	-0.30099	± 0.24562	-0.27389	0.06714	0.15774
4b _u a	± 0.00384	± 0.10104	∓ 0.09300	∓ 2.98055	-0.07238	∓ 0.02315	-0.03330	± 1.90884	± 0.00234	± 0.20178
b	± 0.00427	± 0.10655	∓ 0.14142	∓ 2.19980	-0.07230	± 0.07644	-0.08324	± 1.63461	± 0.01392	± 0.23733
c	± 0.00435	± 0.10421	∓ 0.17058	∓ 1.54259	-0.07423	± 0.19928	-0.13599	± 1.31397	± 0.02635	± 0.24292

Tabelle 16: CI-Energien in Abhängigkeit von R_{CC}
Energienullpunkt $E = -76.82739$; R_{CC} in a.u.

	2.282	2.622	2.962	3.302	$E_{\min}(\text{eV})$
1^1A_g	0.06382	0.05871	0.10494	0.15982	1.42
1^3B_u	0.19619	0.15539	0.17461	0.20939	4.23
1^3A_u	0.22624	0.19656	0.18061	0.21228	4.57
1^1A_u	0.26262	0.20954	0.22242	0.25315	5.67
2^3B_u	0.32161	0.24086	0.23689	0.26112	6.32
1^1B_u	0.34431	0.29480	0.30552	0.33249	7.95
2^3A_u	0.36829	0.31118	0.31643	0.34062	8.41
1^3A_g	0.39010	0.35816	0.33278	0.33585	8.82
2^1A_u	0.42125	0.36608	0.37201	0.39346	9.90
1^3B_g	0.42319	0.30844	0.27961	0.28656	7.59
2^1A_g	0.44891	0.36993	0.30514	0.30961	8.08
3^1A_g	0.46133	0.39463	0.35880	0.35942	9.63
1^1B_g	0.49654	0.38317	0.35354	0.35835	9.52
2^1B_u	0.54790	0.49136	0.48131	0.47283	
1^5A_g	0.41944	0.29124	0.25662	0.26202	

(Die Potentialkurve des 1^5A_g -Zustands ist der
 Übersicht halber nicht in Abb. 6 eingezeichnet)

Abb. 6: CI-Energien in Abhängigkeit von R_{cc}
bei 60° Trans-Winkelung



In Tabelle 17 sind die der Potentialkurve des 1^1A_u -Zustands zu entnehmenden Daten den experimentellen Werten gegenübergestellt. Die Potentialkurve wurde durch Interpolation der berechneten Energiewerte mit einem Polynom 3. Grades erhalten.

Tabelle 17: Berechnete und experimentelle Daten des 1^1A_u -Zustands

	Ber. Wert	Exper. Wert	Fehler
O-O-Übergangsenergie	5.67 eV	5.23 eV	8.4 %
C-C-Gleichgewichtsabstand	2.689 a.u.	2.622 a.u.	2.6 %
Kraftkonstante k_{CC} (*)	$7.6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$	$7.2 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$	5.6 %

(*) Bei der experimentellen Bestimmung der Kraftkonstanten wird genau wie bei den vorliegenden Rechnungen angenommen, daß der C-H-Abstand unverändert $R_{CH}=2.00$ a.u. ist.

Der berechnete Wert der O-O-Übergangsenergie ist noch mit folgenden Unsicherheiten behaftet: er ist auf die Energie des linearen CI-Grundzustands bezogen, für den der C-C-Abstand nicht optimalsiert wurde. Es liegt aber eine SCF-Rechnung von Buenker und Peyerimhoff (7) vor, in der bei Verwendung des gleichen flexiblen Gaußbasissatzes der optimale C-C-Abstand für C_2H_2 im Grundzustand bestimmt wurde. Der optimale Wert für R_{CC} war 2.277 a.u., die SCF-Energie -76.79160, in der vorliegenden Arbeit ergab sich -76.79107 (Tabelle 7) für $R_{CC}=2.282$. Eine Optimalisierung des C-C-Abstandes im CI würde die Anregungsenergie in der letzten Stelle geringfügig vergrößern, würde den Fehler aber nicht über 10 % bringen. Außerdem ist der verwendete C-C-H-Winkel von 120° ebenfalls nicht optimal. Die Variation dieses Winkels könnte die Anregungsenergie jedoch nur wieder verbessern. Man kann daher mit Sicherheit sagen, daß das hier verwendete SCF- und CI-Verfahren die Energiedifferenzen zwischen Grundzustand und niedrigen angeregten Zuständen mit einem Fehler von nicht mehr als 10 % wiedergeben kann und also eine sehr brauchbare Methode zur Berechnung dieser Zustände ist. Wie Tabelle 17 zeigt, stimmen auch die erhaltenen Geometriedaten sehr zufriedenstellend mit den experimentellen Werten überein. Es hat sich damit die in Abschnitt 5 bezüglich des 1^1A_u -Zustands gemachte Annahme voll bestätigt,

daß das Verhalten des Zustands gegenüber Winklung zwar richtig beschrieben wird, daß aber das Energieminimum wegen des zu kleinen C-C-Abstandes beträchtlich angehoben und dazu zu einem größeren C-C-H-Winkel verschoben wird. Die Potentialkurve des Grundzustands (Abbildung 6) zeigt, daß die Verbiegung des Kerngerüsts im Grundzustand ziemlich stark mit einer Streckung des C-C-Abstands gekoppelt ist: bei der Trans-Winklung von 60° hat der Gleichgewichtsabstand auf 2.467 a.u. zugenommen (im linearen Grundzustand $R_{CC} = 2.282$ a.u.)

Zu den Potentialkurven der angeregten Zustände ist folgendes zu sagen:

a) Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustände erfahren Energieerniedrigungen zwischen 1.41 eV (1^1B_u) und 2.44 eV (2^3B_u). Ihre Gleichgewichtsabstände weichen nicht wesentlich von dem des 1^1A_u -Zustandes ab. Der etwas größere Gleichgewichtsabstand des 2^3B_u -Zustandes (2.805 a.u.) ist aufgrund des Verhaltens der Orbitalenergien bei R_{CC} -Streckung verständlich (Tabelle 14): die Hauptkonfiguration ist $3a_g^2 3b_u^2 1a_u 1b_g$, das am stärksten stabilisierende Orbital $1b_g$ ist also besetzt. Im 2^3A_u ($3a_g^2 3b_u 1a_u^2 1b_g$)-Zustand ist $1b_g$ zwar ebenfalls besetzt, aber der Vergrößerung des C-C-Abstandes steht die destabilisierende Tendenz des doppelt besetzten $1a_u$ -Orbitals entgegen. Deshalb bleibt der Gleichgewichtsabstand mit 2.737 a.u. kleiner als im 2^3B_u -Zustand.

Der 2^1B_u -Zustand zeigt eine antibindende Tendenz.

Die Potentialkurven der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustände schneiden sich nicht, ihre Energieminima nehmen dieselbe Reihenfolge ein wie in Abbildung 4 bei den mit nicht optimalen C-C-Abstand berechneten Zustände.

b) Wesentlich größere Gleichgewichtsabstände und Energieerniedrigungen ergeben sich erwartungsgemäß für Zustände des Anregungstyps $\pi^2 \rightarrow (\pi^*)^2$, also für die Zustände 1^3B_g und 1^1B_g (siehe Tabelle 10). Die ebenfalls auf der Energieskala weit herunterkommenden Zustände 1^3A_g , 2^1A_g und 3^1A_g unterscheiden sich von den B_g -Zuständen dadurch, daß sie bei $R_{CC} = 2.282$ noch Hauptkonfigurationen des Typs $G \rightarrow \pi^*$ haben (siehe Abschnitt 5), daß aber für größere R_{CC} die Hauptkonfiguration wechselt und ebenfalls Konfigurationen vom Typ π^2 (π^*)²

führend werden. Der Zustand 3^1A_g war in Abbildung 4 der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet worden. Es handelt sich um den mit dem $2^1\Sigma_g^+$ -Zustand korrelierenden nichtlinearen Zustand, der 0.04 a.u. über dem 1^3B_g -Zustand (siehe Abbildung 4) bei etwa 60° Trans-Winkelung ein Minimum erreicht.

Abbildung 6 zeigt also, daß die bei optimalem C-C-Abstand bei 60° Trans-Winkelung vorliegenden Termniveaus der mit den linearen Zuständen $1^3\Pi_g$ und $1^1\Pi_g$ korrelierenden Zuständen 1^1A_g , 1^3B_g , 2^1A_g , 1^1B_g gegenüber den bei nicht optimalen R_{CC} berechneten (siehe Abbildung 4) erheblich verändert sind und daß damit das in Abbildung 4 gezeichnete Verhalten dieser Zustände gegenüber C-C-H-Winkelung sicher wesentlich verfälscht wurde. Der Zustand 1^1B_g ist ein Beispiel dafür: In Abbildung 4 liegt seine Potentialkurve bei 60° Trans hoch über dem 2^1A_u -Zustand, in Abbildung 6 liegt sie bei 60° Trans und dem optimalen R_{CC} unter dem 2^1A_u . Der Zustand 1^1B_g stabilisiert wahrscheinlich bei Verbiegung des Kerngerüsts, seine Hauptkonfiguration ist nämlich $3a_g^2 3b_u 1a_u 4a_g^2$, d.h., $4a_g$ ist doppelt besetzt. Die in Abbildung 4 gezeichnete Potentialkurve ist jedoch wegen des zu kleinen C-C-Abstandes so weit von der optimalen Tallinie der Energiefläche entfernt, daß sich zwischen 40° und 80° Trans nur noch eine schwache Potentialmulde zeigt. Im entsprechenden Cis-gewinkelten 2^1B_2 -Zustand, auch bei 3^3B_2 , 1^3B_g usw., verhält es sich ähnlich. Eventuell sind die bei allen Zuständen, die mit $1^3\Pi_g$ und $1^1\Pi_g$ korrelieren, zwischen 20° und 40° Trans- und Cis-Winkelung auftretenden Wellen der Potentialkurven nur Resultate der zu großen Wechselwirkung der Kerne und Elektronen, die durch den zu kleinen C-C-Abstand verursacht wird. Um zuverlässige Aussagen über das Verhalten der von $1^3\Pi_g$ und $1^1\Pi_g$ ausgehenden Zustände gegenüber Winkelung machen zu können, müßte also eine Variation des C-C-Abstandes für alle betrachteten C-C-H-Winkel durchgeführt werden.

c) Im Hinblick auf die Zuordnung experimentell beobachteter Anregungszustände ergeben sich insbesondere für die starken Übergänge im Bereich von 8 bis 10 eV aus den bei der Variation von R_{CC} erhaltenen Potentialkurven keine neuen Gesichtspunkte.

Die Singulettzustände mit A_g und B_g -Symmetrie können nach den Auswahlregeln für Dipolstrahlung alle nicht mit dem Grundzustand kombinieren. Da sie bezüglich R_{CC} und, jedenfalls 2^1A_g und 3^1A_g , auch bezüglich des C-C-H-Winkels eine drastische Änderung der Geometrie des Kerngerüsts gegenüber dem Grundzustand aufweisen, kommen sie auf keinen Fall für optische Übergänge merklicher Intensität in Frage. Der einzige mit $1^1\Pi_g$ -korrelierende Zustand, der mit dem Grundzustand kombinieren kann, ist der Cis-gewinkelte 2^1B_2 -Zustand (siehe Abbildung 4). Die Form seiner Potentialkurve in Abbildung 4 und seine Elektronenkonfiguration (das bei Winklung stark stabilisierende $3b_2$ -Orbital ist besetzt) lassen darauf schließen, daß der 2^1B_2 -Zustand bei optimalisiertem R_{CC} bei Winklung eine Stabilisierung gegenüber dem linearen $1^1\Pi_g$ -Zustand zeigt. Da das C-C-antibindende $3b_2$ -Orbital (siehe Abb. A 18) sicher noch größere C-C-Abstände bevorzugt als das $4a_g$ -Orbital (Abbildung A7), dürfte eine Optimalisierung von R_{CC} eine mindestens ebenso große Verschiebung des 2^1B_2 -Zustands zu kleineren Energien bringen wie es im entsprechenden trans-gewinkelten 1^1B_g -Zustand der Fall ist (siehe Abbildung 6, Tiefe der Potentialmulde des 1^1B_g -Zustands: etwa 4 eV). Es ist dann nicht ausgeschlossen, daß sein Energieminimum noch unter 8 eV liegt, d.h., daß dieser Zustand möglicherweise im Bereich der $\tilde{B}$ -Banden liegt.

7) Nichtplanare Zustände

Nach Wilkinson (49) besitzt Azetylen auch einen angeregten Zustand mit nichtplanarer Anordnung der Kerne. Es ist ein Singulettzustand, der mit einem ebenen 1B_u -Zustand korreliert (O-O-Übergangsenergie 9.25 eV). Es gilt als sicher, daß der Zustand nicht linear ist. Die Existenz der von Wilkinson beobachteten Torsionsschwingung der C-H-Bindungen, die die Nichtplanarität des Zustands beweisen würde, wird allerdings bezweifelt (39). Wilkinsons Zuordnung des Zustands als $1^1B - 1^1B_u (\pi \rightarrow \pi^*)$ trifft nach den CI-Ergebnissen von Abschnitt 5 nicht zu, es muß sich hier um einen höher angeregten Zustand handeln.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß eine Optimisierung der Kerngeometrie unerlässlich ist, um bei der Berechnung der inneren Rotation in Molekülen zu richtigen Aussagen zu kommen (Beispiel: Berechnung der Trans-Rotationsbarriere von H_2O_2 , siehe (50)). Es soll jedoch hier nicht versucht werden, eine solche Optimierung für die angeregten Zustände durchzuführen, es soll lediglich nachgesehen werden, ob durch Herausdrehen der C-H-Bindungen aus der Ebene bei festem C-C-Abstand und für einen C-C-H-Winkel bei einigen angeregten Zuständen eine Tendenz zur Nichtplanarität nachgewiesen werden kann.

Als Ausgangspunkt für die Rechnung wird die 60° trans-gewinkelte ebene Kernanordnung (C-C-H-Winkel 120°) mit dem Kernabstand $R_{CC} = 2.962$ a.u. gewählt. Da man erwarten sollte, daß nichtplanare Zustände eher bei höher angeregten Zuständen auftreten als bei einfach angeregten, wird der etwas größere Kernabstand verwendet, der nach Abbildung 6 für höhere Zustände geeigneter ist. Beide C-H-Bindungen werden dann um 22.5° und 45° bei konstantem Kernabstand R_{CC} und konstantem C-C-Winkel aus der Ebene herausgedreht, so daß also die jeweils durch eine C-H-Bindung und die C-C-Verbindungsline festgelegten Halbebenen einen Winkel von $\beta = 135^\circ$ bzw. $\beta = 90^\circ$ miteinander bilden. Die C-H-Bindungen werden beide gleichzeitig gedreht, damit die C_2 -Symmetrieachse mit der y-Achse des für planare C_{2h} -Symmetrie gewählten Koordinatensystems für nichtplanare Kerngeometrie identisch bleibt (siehe Abbildung 1).

Tabelle 18: Orbitalenergien und SCF-Energie des Grundzustands in Abhängigkeit von dem Torsionswinkel β
 $R_{CC} = 2.962 \text{ a.u.}$; C-C-H-Winkel = 120°

180		135	90
1a _g	1a	-11.33037	-11.32639
1b _u	1b	-11.32972	-11.32570
2a _g	2a	-0.98735	-0.99357
2b _u	2b	-0.80747	-0.80526
3a _g	3a	-0.59147	-0.60168
3b _u	3b	-0.41525	-0.40691
1a _u	4a	-0.36850	-0.37786
4a _g	5a	0.02907	0.06563
1b _g	4b	0.08864	0.05783
4b _u	5b	0.26372	0.26623
E		-76.63739	-76.63928
E _{el}		-97.72768	-97.74187
E _{kin}		76.21300	76.25008
-E _{pot}		220.00806	220.05912
E _{rep}		46.06739	46.06717
V _{Nuc}		21.09029	21.10259
-E _{kin}		0.99446	0.99492
E			



Die Ergebnisse der entsprechenden SCF-Berechnungen des Grundzustands sind in den Tabellen 18 und 19 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß die SCF-Energie des Grundzustands bei zunehmender Verdrehung der C-H-Bindungen leicht abnimmt. Nach Tabelle 18 und Tabelle 14 wird dies dadurch verursacht, daß die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne durch die Annäherung der Wasserstoff-Kerne dem Betrag nach zunimmt, daß aber die Elektronenwechselwirkung durch das Herausdrehen der C-H-Bindungen aus der Ebene sogar ein wenig abnimmt. Aus der schwachen Erniedrigung der SCF-Energie kann man aber noch nicht schließen, daß bei Verbiegungen des linearen Kerngerüsts im Grundzustand wirklich eine unebene Kerngeometrie bevorzugt wird. Die leichte Energieerniedrigung bedeutet wahrscheinlich nur, daß

Tabelle 19: SCF-MO-Entwicklungskoeffizienten für nichtplanare Zustände

$v = 135^\circ$; $w = 90^\circ$; $R_{CC} = 2.962$ a.u.; C-C-H-Winkel = 120°

	s_1	s_2	s_3	s_3'	p_x	p_z	p_x'	p_z'	h	h'
1a v	0.03672	0.69241	0.00236	0.00126	± 0.00070	-0.00053	± 0.00004	0.00030	0.00053	-0.00076
w	0.03672	0.69240	0.00246	0.00114	± 0.00080	-0.00073	± 0.00022	0.00039	0.00052	-0.00063
2a v	-0.00727	-0.15555	0.36119	0.20545	± 0.05562	-0.09146	± 0.00204	-0.00513	0.10908	0.04623
w	-0.00721	-0.15424	0.35724	0.20159	± 0.04818	-0.09916	± 0.00227	-0.00657	0.11062	0.04687
3a v	0.00087	0.01817	-0.04811	-0.06322	± 0.19936	0.37982	± 0.02238	0.06293	0.17893	0.20122
w	0.00102	0.02103	-0.05698	-0.06659	± 0.15192	0.36818	± 0.02045	0.05620	0.17548	0.19483
4a v	-0.00140	-0.03054	0.07048	0.13473	± 0.10507	0.21293	± 0.07638	0.10001	-0.02169	0.00283
w	-0.00179	-0.03931	0.08785	0.17020	± 0.09626	0.28892	± 0.07042	0.12820	-0.01772	0.01749
5a v	0.00111	0.02806	-0.03141	-0.31955	± 0.31251	-0.20963	± 0.31265	-0.20574	0.07858	0.19134
w	0.00076	0.01941	-0.01989	-0.24362	± 0.34964	-0.13264	± 0.43128	-0.13979	0.06703	0.17665
1b v	± 0.03673	± 0.69259	± 0.00164	± 0.00313	0.00075	± 0.00009	-0.00018	± 0.00105	± 0.00040	± 0.00029
w	± 0.03672	± 0.69257	± 0.00173	± 0.00304	0.00082	± 0.00027	-0.00023	± 0.00093	± 0.00038	± 0.00029
2b v	± 0.00566	± 0.12116	± 0.28540	± 0.20515	0.16386	± 0.14934	0.00796	± 0.00027	± 0.18722	± 0.14150
w	± 0.00547	± 0.12294	± 0.28832	± 0.21314	0.12858	± 0.14809	0.00627	± 0.00442	± 0.18741	± 0.14707
3b v	± 0.00391	± 0.08265	± 0.21399	± 0.22538	0.36069	± 0.07711	0.18303	± 0.07210	± 0.06401	± 0.06067
w	± 0.00361	± 0.07630	± 0.19815	± 0.21045	0.35258	± 0.08593	0.18064	± 0.08601	± 0.06872	± 0.08334
4b v	± 0.00052	± 0.00986	± 0.03645	± 0.00521	-0.09744	± 0.04799	-0.15224	± 0.08965	± 0.03888	± 0.10005
w	± 0.00139	± 0.02957	± 0.07606	± 0.14808	-0.16603	± 0.05409	-0.22891	± 0.11415	± 0.07303	± 0.20142
5b v	± 0.00439	± 0.10902	± 0.14894	± 0.20473	-0.07748	± 0.09707	-0.07983	± 1.59618	± 0.01663	± 0.27432
w	± 0.00439	± 0.10874	± 0.15007	± 0.18494	-0.06458	± 0.11179	-0.03690	± 1.59941	± 0.01174	± 0.24773

Tabelle 19, Fortsetzung

	p_y	p'_y
1a v	0.00065	-0.00012
w	0.00067	-0.00008
2a v	0.04502	0.00075
w	0.06777	0.00936
3a v	0.09612	0.01528
w	0.17499	0.02890
4a v	-0.38698	-0.22366
w	-0.34319	-0.20223
5a v	-0.14840	-0.18062
w	-0.14306	-0.20952
1b v	± 0.00060	∓ 0.00035
w	± 0.00065	∓ 0.00028
2b v	± 0.06192	± 0.00238
w	± 0.10708	∓ 0.00189
3b v	± 0.10750	± 0.05809
w	± 0.15818	± 0.07717
4b v	± 0.40364	± 0.56766
w	± 0.34830	± 0.41340
5b v	∓ 0.05676	∓ 0.01017
w	∓ 0.09145	∓ 0.04929

Tabelle 20: CI-Energien nicht-planarer Zustände

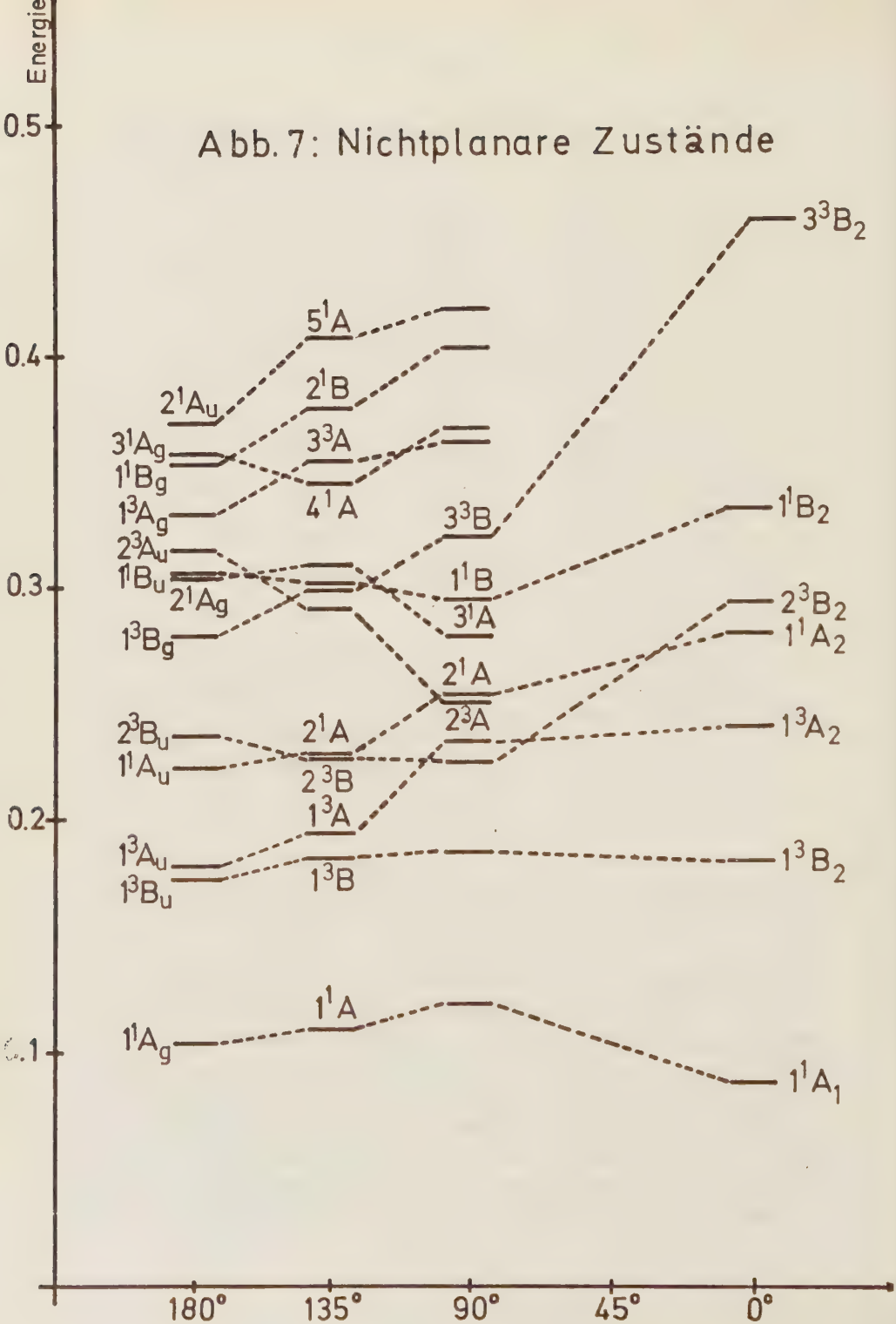
	135	90
1^1A	0.11022	0.12169
1^3B	0.18317	0.18572
1^3A	0.19442	0.23393
2^3B	0.22697	0.22542
2^1A	0.22807	0.25448
2^3A	0.29193	0.25169
3^3B	0.30028	0.32266
1^1B	0.30187	0.29518
3^1A	0.31291	0.27925
2^1B	0.37818	0.40347
4^1A	0.34505	0.36931
3^3A	0.35537	0.36180
5^1A	0.40960	0.48026

(Energienullpunkt: CI-Energie des linearen Grundzustands
 $E = -76.82739$)

der festgehaltene C-C-H-Winkel für zunehmende Verdrehung der C-H-Bindungen günstiger wird als für die planare Kernanordnung.

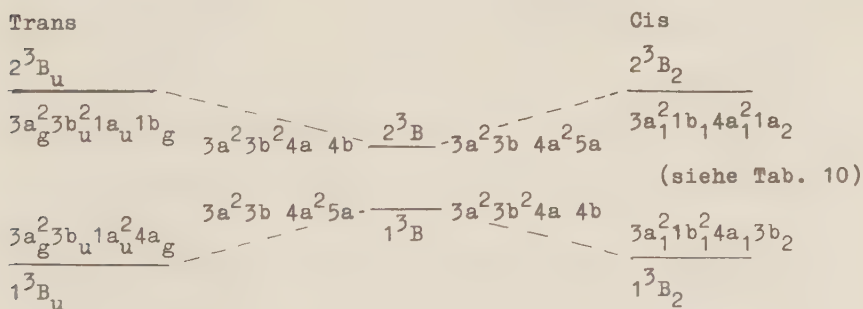
Die CI-Rechnung unterscheidet sich von den vorhergehenden Rechnungen dadurch, daß bei unebenem Kerngerüst nur noch C_2 -Symmetrie vorhanden ist. Planare A_g - und A_u -Zustände gehen in nichtplanare A-Zustände über (200 Slaterdeterminanten mit A-Symmetrie), B_g - und B_u -Zustände korrelieren mit B-Zuständen (200 Determinanten). Die Ordnung der größten Säkulargleichung erhöht sich gegenüber 52 bei C_{2h} -bzw. C_{2v} -Symmetrie auf 99 (3B -Zustände). Die erhaltenen CI-Energien sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Abbildung 7 zeigt die energetische Lage der

Abb.7: Nichtplanare Zustände



nichtplanaren Zustände für die Torsionswinkel $\beta = 135^\circ$ und $\beta = 90^\circ$, außerdem sind die entsprechenden Zustände für die ebene ($\beta = 180^\circ$), 60° trans-gewinkelte Kernanordnung mit $R_{CC} = 2.962$ eingezeichnet. Zusätzlich sind für $\beta = 0$, d.h., für die ebene, 60° cis-gewinkelte Anordnung der Kerne einige Zustände eingetragen, die in Abschnitt 5 (siehe Abbildung 4) mit $R_{CC} = 2.282$ berechnet worden waren. Diese Zustände sind aber nur zur Orientierung angegeben, um zu zeigen, in welche Cis-Zustände die nichtplanaren Zustände bei weiterer Drehung der C-H-Bindungen übergehen würden, ihre Energiewerte können aber wegen des anderen Kernabstandes nicht zu denen der nichtplanaren Zustände in Beziehung gesetzt werden.

Bei einer Verdrehung der C-H-Bindungen von der ebenen, 60° trans-gewinkelten Kerngeometrie bis zur cis-gewinkelten Anordnung der Kerne ($\beta = 180^\circ \rightarrow \beta = 0^\circ$) bleibt die führende Konfiguration der CI-Wellenfunktion des Grundzustands erhalten. ($3a_g^2 3b_u^2 1a_u^2 \rightarrow 3a^2 3b^2 4a^2 \rightarrow 3a_1^2 3b_2^2 1a_2^2$). Bei angeregten Zuständen ist das entsprechende im allgemeinen nicht der Fall. Als Beispiel seien die CI-Wellenfunktionen der 1^3B_u - 1^3B und 2^3B_u - 2^3B -Zustände betrachtet, die in Tabelle 21 angegeben sind. Beide Wellenfunktionen zeigen einen Wechsel ihrer führenden Konfiguration bei abnehmendem β . Die folgende Übersicht zeigt schematisch, was bei der Rotation der C-H-Bindungen vor sich geht:



Der Austausch der Hauptkonfigurationen der beiden Zustände wird dadurch hervorgerufen, daß die beiden Orbitale $4a_g$ - $5a$ - $1a_2$ und $1b_g$ - $4b$ - $3b_2$ bei der Verdrillung der C-H-Bindungen funktional und energetisch ihre Rollen tauschen: im trans-gewinkelten Fall liegt $4a_g$ in der Molekülebene und enthält also die Wasserstoff-

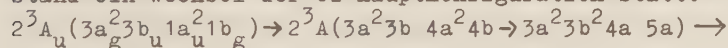
Tabelle 21: CI-Wellenfunktionen der Zustände 1^3B_u - 1^3B
und 2^3B_u - 2^3B

		planar	nichtplanar			
		180	135	90		
1^3B_u	$3a_g^2 3b_u 1a_u^2 4a_g$	0.84400	0.72941	0.28126	$3a^2 3b 4a^2 5a$	1^3B
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 1b_g$	0.43796	-0.45314	-0.79639	$3a^2 3b^2 4a 4b$	
	$3a_g^2 3b_u 4a_g 1b_g^2$	-0.23993	-0.18388	-0.08383	$3a^2 3b 5a 4b^2$	
	$3a_g^2 1a_u 4a_g^2 1b_g$	-0.17024	0.14202	0.18993	$3a^2 4a 5a^2 4b$	
	$3a_g^2 3b_u^2 4a_g 1b_g$	0.0	-0.24050	-0.24579	$3a^2 3b^2 5a 4b$	
	$3a_g^2 1a_u^2 4a_g 1b_g$	0.0	0.18209	0.22133	$3a^2 4a^2 5a 4b$	
	$3a_g^2 3b_u 1a_u 1b_g^2$	0.0	0.17358	0.27698	$3a^2 3b 4a 4b^2$	
	$3a_g^2 3b_u 1a_u 4a_g^2$	0.0	-0.28012	-0.21718	$3a^2 3b 4a 5a^2$	
2^3B_u	$3a_g^2 3b_u 1a_u^2 4a_g$	-0.46137	0.55525	0.83757	$3a^2 3b 4a^2 5a$	2^3B
	$3a_g^2 3b_u^2 1a_u 1b_g$	0.83838	0.78814	0.43533	$3a^2 3b^2 4a 5a$	
	$3a_g^2 3b_u 4a_g 1b_g^2$	0.09067	-0.11008	-0.19692	$3a^2 3b 5a 4b^2$	
	$3a_g^2 1a_u 4a_g^2 1b_g$	-0.26200	-0.19694	-0.07156	$3a^2 4a 5a^2 4b$	
	$3a_g^2 3b_u^2 4a_g 1b_g$	0.0	0.02804	-0.15250	$3a^2 3b^2 5a 4b$	
	$3a_g^2 3b_u 1a_u 1b_g^2$	0.0	-0.09116	0.06304	$3a^2 3b 4a 4b^2$	
	$3a_g^2 3b_u 1a_u 4a_g^2$	0.0	0.03525	-0.14245	$3a^2 3b 4a 5a^2$	

Funktionen. Bei Cis-Winkelung ist daraus das senkrecht zur Molekülebene orientierte π_g -Orbital $1a_2$ geworden, das die Wasserstoffkerne nicht mehr umfaßt. Das $1b_g$ -Orbital ist umgekehrt das senkrecht zur Molekülebene stehende π_g -Orbital im Trans-Fall und liegt als $3b_2$ MO in der Molekülebene bei Cis-Winkelung. Tabelle 18 zeigt, daß dementsprechend das $1b_g$ - $4b$ -Orbital mit abnehmendem β stabiler wird, während die Orbitalenergie des $4a_g$ - $5a$ -Orbitals höher wird.

In der obigen Übersicht ist die Potentialkurve der oberen Zustände als Potentialmulde gezeichnet, während die unteren Trans- und Cis-Zustände durch eine Potentialbarriere getrennt sind. Dies bedeutet nicht, daß der obere Zustand in Wirklichkeit eine Energieerniedrigung erfahren muß. Denn der Konfigurationenaustausch fände ebenso statt, wenn die unteren und die oberen Zustände Potentialbarrieren besitzen würden. Für das Auftreten einer Potentialmulde spricht aber die Tatsache, daß das im oberen 3B_u -Zustand besetzte Orbital $1b_g$ - $4b$ bei Verdrehung der C-H-Bindungen stabiler wird. Tatsächlich zeigt sich in Abbildung 7 eine Energieerniedrigung des $2{}^3B_u$ - $2{}^3B$ -Zustandes bei abnehmendem Winkel β . Die Energieverschiebung ist jedoch so gering, daß man wegen der nicht optimalisierten Geometrie nicht schließen kann, daß der Zustand wirklich eine nichtplanare Kerngeometrie bevorzugt (siehe SCF-Berechnung des Grundzustands). Ähnliches gilt auch für alle anderen Zustände, die ein schwaches Absinken der Energie bei unebener Anordnung der Kerne zeigen.

Eine wesentliche Energieerniedrigung tritt allerdings bei dem $2{}^3A_u$ - $2{}^3A$ -Zustand auf. Analog zum Fall des $2{}^3B_u$ -Zustandes findet auch hier beim Übergang in den entsprechenden $2{}^3A_2$ -Cis-Zustand ein Wechsel der CI-Hauptkonfiguration statt:



$2{}^3A_2(3a_1^2 1b_1^2 4a_1 1a_2)$. Da das doppelt besetzte $1a_u$ - $4a$ -Orbital und das $1b_g$ - $4b$ -Orbital bei nicht ebener Geometrie stabiler sind als bei ebener, ist die Stabilisierung des Zustands bei unebener Kernanordnung verständlich. Abbildung 4 in Abschnitt 5 zeigt, daß die Potentialkurve des $1{}^3\Sigma_u^-$ - $2{}^3A_u$ -Zustandes bei Trans-Winkelung ansteigt. Der Anstieg der Kurve ist zwischen 0° und 30° sehr flach. Bei einer gleichzeitig mit der Winkelung erfolgenden Verdrillung der C-H-Bindungen würde die Potentialkurve ab-

fallen. Der 2^3A -Zustand liegt bei $\beta = 90^\circ$ um 0.98 eV tiefer als der lineare $1^3\Sigma_u^-$ -Zustand (siehe Tabelle 20 und 9). Die Energiedifferenz von 0.98 eV ist natürlich wieder mit der Unsicherheit behaftet, die beim Vergleich **zweier** Zustände eintritt, deren Geometrie in der Rechnung nicht optimalisiert wurde (bei $1^3\Sigma_u^-$ ist R_{CC} zu klein, bei 2^3A ist R_{CC} zu groß, der C-C-H-Winkel und β sind nicht optimal). Die Energiedifferenz zwischen dem 2^3A_u - und dem 2^3A -Zustand bei $\beta = 90^\circ$ ist aber mit 1.77 eV (Tabellen 16 und 20) so groß, daß mit einiger Sicherheit angenommen werden kann, daß der Zustand wirklich eine unebene Kerngeometrie bevorzugt. Das in Abschnitt 5 vermutete Erscheinen eines optischen Übergangs $1^1\Sigma_g^+ - 1^3\Sigma_u^-$ (als Teil der $\tilde{B}$ -Banden), der mit einiger Wahrscheinlichkeit nur auftritt, wenn der Oberzustand linear bleibt, kommt dann allerdings nicht mehr in Frage. Im Hinblick auf die Interpretation der mit Elektronenstoßanregung gefundenen Daten ergibt sich keine Änderung.

Für das ursprünglich erwartete Auftreten von nichtplanaren Zuständen bei höheren Anregungszuständen ergeben sich aus Abbildung 7 keine eindeutigen Hinweise.

8) Rydberg-Zustände

Ein Rydberg-Zustand eines Moleküls ist dadurch gekennzeichnet, daß ein angeregtes Molekülorbital besetzt ist, dessen räumliche Ausdehnung gegenüber den Abmessungen des Kerngerüsts so groß ist, daß das Orbital den Charakter einer Ein-Elektronenfunktion (Hauptquantenzahl $n = 3$) des vereinigten Atoms annimmt. Die Spektralterme der Rydberg-Zustände ("nR-Zustände") sind dann in guter Näherung durch eine Formel darstellbar, die der Rydberg-Formel für Terme der Alkali-Atome entspricht.

Im Absorptionsspektrum des Azetylens sind im Bereich von 8 bis 11 eV Anregungsenergie mit Sicherheit zwei Rydberg-Übergänge gefunden worden. Die entsprechenden Anregungszustände können nach allen Auswahlregeln für Dipolstrahlung mit dem Grundzustand kombinieren und haben lineare Kerngeometrie. Es sind zwei 3R-Zustände, von denen der eine π_u -Symmetrie ($\tilde{C}$ -Zustand, (39, 48, 49)) hat und der andere wahrscheinlich $\sum_u^+$ -Symmetrie ($\tilde{D}$ -Zustand, (39, 48)) besitzt. Der Rydberg-Charakter von zwei weiteren, ursprünglich als Rydberg-Zustände klassifizierten Zuständen ($\tilde{F}$ -Zustand (39, 48) und $\tilde{G}$ -Zustand ($^1\pi_u$, 39, 48)) wird in neueren Arbeiten (49, 55) angezweifelt.

Mit den in Abschnitt 5 durchgeführten CI-Rechnungen war im Bereich von 8 bis 13.5 eV kein linearer Zustand gefunden worden, der nach den Auswahlregeln für Dipolübergänge mit dem Grundzustand kombinieren kann. Die Ursache liegt bei dem verwendeten Gaußbasissatz, der nicht zur Darstellung von Rydberg-Orbitalen geeignet ist, da die Halbwertsbreiten der Gaußfunktionen mit den kleinsten Exponenten nur die Größe einzelner Kernabstände erreichen. Im folgenden soll daher versucht werden, die 3R-Zustände des Azetylens mit einer erweiterten Gaußbasis zu berechnen.

Bei Rechnungen an Formaldehyd von Whitten und Hackmeyer (51) und von Buenker und Peyerimhoff (36) und an Äthylen (52) wurden mit Gaußbasissätzen, die einkomponentige 3s- und 3p-artige Funktionen enthielten, 3R-Rydberg-Zustände in guter Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten. Es wird deshalb folgende Erweiterung der bisher in der vorliegenden Arbeit ver-

wendeten Gaußbasis vorgenommen: an den Kohlenstoffkernen werden je eine weitere, einkomponentige s-artige Funktion: $3s \sim \exp(-0.02r^2)$ und je drei weitere p-artige Funktionen ($3p_x, 3p_y, 3p_z$) mit dem gleichen Exponenten 0.02 zentriert. Die neue Gaußbasis besteht dann aus 32 Gruppen (bisher 24). Der Exponent 0.02 ist aus der Arbeit über Äthylen (52) entnommen, in der mit SCF-Berechnungen der Rydberg-Zustände eine Optimalisierung dieses Exponenten vorgenommen wurde. Für die halben Lobe-Abstände der 3p-Funktionen wird der Wert 0.2121 a.u. eingesetzt, was der von Whitten (53) und von Buenker, Peyerimhoff und Wirsam bei der Untersuchung von Gaußbasissätzen für Atome der zweiten Reihe (54) angegebenen Beziehung $d = 0.03 \alpha^{-1/2}$ (α ist der Exponent) entspricht. Die halbe Halbwertsbreite der Funktion $\exp(-0.02r^2)$ ist 5.89 a.u., d.h., fast gleich der Länge des ganzen linearen Kerngerüsts. Auf der Basis von 32 Gaußgruppen wird eine SCF-Berechnung des Grundzustands durchgeführt. Da keine experimentellen Kernabstände für die Rydberg-Zustände des Azetylens bekannt sind, werden die Kernabstände des Grundzustands beibehalten ($R_{CC} = 2.282$ a.u., $R_{CH} = 2.002$ a.u.). Wie Tabelle 22 zeigt, ändern sich die SCF-Energie und die Orbitalenergien der im Grundzustand besetzten MO's gegenüber den Werten in der SCF-Rechnung mit 24 Gaußgruppen nur sehr wenig (vgl. Tabelle 7). Dies ist zu erwarten, da die im Grundzustand besetzten MO's durch die sehr diffusen 3s- und 3p-Orbitale nur wenig verbessert werden. Das Ionisierungspotential wird etwas verbessert, mit 11.26 eV hat es nur noch einen Fehler von 1.3 % gegenüber dem experimentellen Wert von 11.41 eV. Die virtuellen Orbitale sind in Tabelle 22 mit R bezeichnet, wenn die SCF-MO-Entwicklungskoeffizienten der 3s- und 3p-Funktionen groß und die Koeffizienten der Gaußgruppen kürzerer Reichweite klein sind ("Rydberg-Orbital"). Die Orbitale sind mit V gekennzeichnet ("Valenzschalen-Orbital"), wenn die Entwicklungskoeffizienten der 3s- und 3p-Funktionen klein sind. Mit R, V sind Orbitale mit gemischtem Charakter bezeichnet. (siehe Tabelle 23). Es zeigt sich, daß eine ganze Reihe von sehr reinen Rydberg-Orbitalen auftritt, ihre Orbitalenergien liegen zwischen dem Energienullpunkt und den Orbitalenergien der Valenzschalen-MO's.

Tabelle 22: Molekülorbitalenergien und Gesamtenergie bei
SCF-Berechnung des Grundzustands mit 32 Gauß-
gruppen

1 σ_g	-11.26202	E	-76.79166
1 σ_u	-11.25842	E _{el}	-101.52150
2 σ_g	-1.04129	E _{kin}	76.70461
2 σ_u	-0.76788	E _{pot}	-228.03680
3 σ_g	-0.68463	E _{rep}	49.83769
1 π_u	-0.41384	V _{Nuc}	24.72985
4 σ_u	0.03561 R	-E _{kin}	0.99887
4 σ_g	0.03604 R	E	
2 π_u	0.05805 R		
1 π_g	0.06428 R		
5 σ_g	0.08654 R		
5 σ_u	0.10482 R		
2 π_g	0.18910 R,V		
6 σ_u	0.30412 R		
6 σ_g	0.38932 R,V		
3 π_u	0.55164 V		
7 σ_g	0.59316 V		
3 π_g	0.68832 V		
8 σ_g	0.79142 V		
7 σ_u	1.22395 R,V		
8 σ_u	1.23988 R		
9 σ_g	1.80036 V		
9 σ_u	2.00761 R		

Tabelle 23: SCF-MO-Entwicklungskoeffizienten für 32 Gaßgruppen

	h	h'	s ₁	s ₂	s ₃	s ₃ '	p _x	p _z	p _x '	p _z '
1G _g	0.00072	-0.00060	0.03669	0.69190	0.00378	0.00082	0.0	-0.00102	0.0	0.00063
1G _u	±0.00026	±0.00063	±0.03672	±0.69262	±0.00179	±0.00560	0.0	±0.00066	0.0	±0.00283
2G _g	0.07109	0.02881	-0.00816	-0.17782	0.37498	0.16452	0.0	-0.17553	0.0	0.01197
2G _u	±0.19227	±0.13912	±0.00528	±0.11645	±0.24222	±0.17268	0.0	±0.25583	0.0	±0.03129
3G _g	0.18972	0.15344	-0.00043	-0.00606	0.04428	0.06199	0.0	0.42556	0.0	0.04700
1π _{ux}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.47209	0.0	0.19430	0.0
4G _g	-0.01771	0.0407	0.00069	0.01592	-0.02978	-0.19848	0.0	-0.04910	0.0	-0.12978
2π _{ux}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.06630	0.0	-0.11207	0.0
1π _{gx}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	±0.06598	0.0	±0.04539	0.0
5G _g	0.02855	0.04727	-0.00088	-0.02333	0.01478	0.28470	0.0	-0.01518	0.0	0.05350
	3s	3p _x	3p _z							
1G _g	-0.00007	0.0	0.00006							
1G _u	±0.02016	0.0	±0.00317							
2G _g	-0.00214	0.0	-0.00833							
2G _u	±0.21935	0.0	±0.03370							
3G _g	0.00865	0.0	0.00618							
1π _{ux}	0.0	0.00793	0.0							
4G _g	0.65791	0.0	1.34516							
2π _{ux}	0.0	0.53889	0.0							
1π _{gx}	0.0	±3.08105	0.0							
5G _g	-0.13427	0.0	1.89638							

Auf der Basis der SCF-MO's des Grundzustands wird ein CI-Verfahren durchgeführt, in das außer den im Grundzustand besetzten Orbitalen nur Orbitale mit Rydberg-Charakter einbezogen werden. Ein inzwischen von Buenker entwickeltes Rechenprogramm erlaubt es, durch schnellere Berechnung der Integrale über Molekülorbitale und Speicherung aller Zwischenergebnisse CI-Rechnungen mit wesentlich größeren Valenzsätzen durchzuführen. Deshalb kann die CI-Berechnung der Rydberg-Zustände mit folgendem großen Satz von 10 Valenzorbitalen durchgeführt werden:

$$2G_u \ 3G_g \ 1\pi_{ux} \ 1\pi_{uy} \mid 4G_g \ 2\pi_{ux} \ 2\pi_{uy} \ 1\pi_{gx} \ 1\pi_{gy} \ 5G_g$$

Besetzt im Grundzu- Unbesetzt im Grundzustand
stand

Im Core werden also nur noch die Funktionen $1G_g$, $1G_u$ und $2G_g$ festgehalten. In diesem das $5G_g$ -MO einschließenden Valenzsatz sind alle Möglichkeiten einer einfachen Anregung aus dem Grundzustand berücksichtigt, die zur π_u -Symmetrie führen.

Da die Ordnung der größten Säkulargleichung bei der zugänglichen Rechenanlage auf 176 beschränkt ist, läßt sich auf der Basis der 10 Orbitale kein volles CI-Verfahren (0-bis 8-fach angeregte Zustände) durchführen. Der CI-Determinantenbasissatz wird daher auf Determinanten beschränkt, die sich vom Grundzustand durch höchstens 3-fache Anregung unterscheiden. Da die Ordnung der größten Säkulargleichung dann immer noch größer als 176 ist, werden so viele 3-fach angeregte Determinanten mit den höchsten Diagonalenergien $E_{kk} = (\Psi_k, \underline{H} \Psi_k)$ aus der Determinantenbasis entfernt, bis das größte Säkularproblem die Ordnung 176 hat. Von den 5285 0- bis 3-fach angeregten Zuständen bleiben dann 4465 übrig, die größten Säkulargleichungen (Ordnung je 176) treten bei den Zuständen $^3\pi_g$ und $^3\pi_u$ auf.

Es ist klar, daß das hier angesetzte CI-Verfahren zu den bisher durchgeführten CI-Rechnungen komplementär ist, da keine Anregungen in Orbitale der Valenzschale betrachtet werden. Es sollte aber dazu geeignet sein, den Rydberg-Charakter der Zustände des Azetylens im Bereich von 8 bis 11 eV zu überprüfen.

Tabelle 23 zeigt die Entwicklungskoeffizienten der im CI verwendeten Orbitale. In den Abbildungen A22 bis A25 im Anhang

sind die Dichteverteilungen der in der x-z-Ebene liegenden Rydberg-Orbitale gezeichnet. Abbildung A22 zeigt das im wesentlichen aus $3s$ - und $3p_z$ -Funktionen bestehende $R4\sigma_g$ -Orbital, das in die $3p_z$ -Funktion des vereinigten Atoms übergeht. Das π_{ux} Rydberg-Orbital (Abbildung A23) entspricht einer p_x -Funktion des vereinigten Atoms. Das $R\pi_g$ -Orbital (Abbildung A24) hat den Charakter einer d_{xz} -Funktion. Das $R5\sigma_g$ -Orbital macht am stärksten von den $3p_z$ -Gaußfunktionen Gebrauch, es entspricht der $3d_z$ -Funktion des vereinigten Atoms.

In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der CI-Berechnung der Rydberg-Zustände zusammengestellt.

Die CI-Energie des Grundzustands ist nur um 0.00021 a.u. niedriger als die SCF-Energie in Tabelle 22, obwohl in dem Säkularproblem der Ordnung 117 für $1\sum_g^+$ -Zustände die dem Grundzustand am nächsten liegenden Zustände ($1\pi_u \rightarrow 2\pi_u, 3\sigma_g \rightarrow 4\sigma_g$) enthalten sind, d.h., zwischen dem Grundzustand und den Rydberg-Zuständen besteht praktisch keine Wechselwirkung. In einem idealen CI-Verfahren, in dem Valenzanregungszustände und Rydberg-Zustände zusammen berücksichtigt würden, würde die Energie des Grundzustands dann ebenfalls wesentlich nur durch die Wechselwirkung mit Valenzanregungszuständen erniedrigt werden. Die Anregungsenergien der Rydberg-Zustände müssen daher auf den in Abschnitt 5 mit der Konfigurationenwechselwirkung von Valenzanregungszuständen erhaltenen Energiewert des Grundzustands bezogen werden.

Die Rydberg-Zustände zeigen die für sie typische sehr geringe Singulett-Triplett-Aufspaltung. Ähnlich wie bei den Valenzanregungszuständen (Abschnitt 5) ist die Aufspaltung am größten

>

Tabelle 24: Rydberg-Zustände

a: Hauptkonfiguration im CI; b: CI-Koeffizient;
c: CI-Energie; d: Anregungsenergie in eV, Energie-
nullpunkt $E = -76.82739$ a.u.

Zustand	a	b	c	d
$1^1\Sigma_g^+$	$1\pi_u^4$	0.99989	-76.79187	
$1^3\Pi_u$	$1\pi_u^3 4\sigma_g$	0.80787	-76.49569	9.026
	$1\pi_u^3 5\sigma_g$	0.58436		
$1^1\Pi_u$	$1\pi_u^3 4\sigma_g$	0.83304	-76.49196	9.127
	$1\pi_u^3 5\sigma_g$	-0.54665		
$1^3\Sigma_g^+$	$1\pi_u^3 2\pi_u$	0.99763	-76.46562	9.844
$1^3\Delta_g$	$1\pi_u^3 2\pi_u$	0.99750	-76.46247	9.929
$1^1\Delta_g$	$1\pi_u^3 2\pi_u$	0.99704	-76.46183	9.947
$1^3\Sigma_g^-$	$1\pi_u^3 2\pi_u$	0.99721	-76.45952	10.010
$1^1\Sigma_g^-$	$1\pi_u^3 2\pi_u$	0.99729	-76.45937	10.014
$2^1\Sigma_g^+$	$1\pi_u^3 2\pi_u$	0.99313	-76.45684	10.083
$1^3\Sigma_u^+$	$1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99657	-76.44707	10.349
$1^3\Delta_u$	$1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99658	-76.44479	10.410
$1^1\Delta_u$	$1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99655	-76.44353	10.445
$1^3\Sigma_u^-$	$1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99655	-76.44255	10.471
$1^1\Sigma_u^-$	$1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99656	-76.44254	10.472
$2^3\Pi_u$	$1\pi_u^3 5\sigma_g$	0.80780	-76.43928	10.560
	$1\pi_u^3 4\sigma_g$	0.58373		

Tabelle 24, Fortsetzung

	a	b	c	d
$2^1\pi_u$	$1\pi_u^3 5\sigma_g$	0.83291	-76.43715	10.618
	$1\pi_u^3 4\sigma_g$	0.54686		
$1^1\Sigma_u^+$	$1\pi_u^3 1\pi_g$	0.99571	-76.43601	10.649

für Σ -Zustände des Anregungstyps $\pi \rightarrow R\pi$ (d.h., das Rydberg-Orbital und das Orbital, aus dem die Anregung erfolgt ist, liegen in der gleichen Ebene, Beispiel $1^3\Sigma_g^+, 2^1\Sigma_g^+$), sie ist am kleinsten für Σ -Zustände des Anregungstyps $\pi \rightarrow R\bar{\pi}$ und hat mittlere Werte für Δ -Zustände, in denen beide Anregungstypen gemischt vorkommen. Eine mittlere Aufspaltung zeigt sich auch bei Zuständen, in denen die Anregung aus einem Valenz- π -MO in ein σ -Rydberg-Orbital erfolgt. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund werden im Bereich von 8 bis 11 eV Anregungsenergie drei lineare Zustände gefunden, die mit dem Grundzustand nach allen Auswahlregeln für Dipolstrahlung kombinieren können. In Tabelle 25 werden die berechneten Daten der Zustände mit den experimentellen Daten verglichen.

Der energetisch niedrigste der Rydberg-Zustände ist ein $1\pi_u$ -Zustand ($\tilde{G}$ -Zustand (39)), der durch die Besetzung des $4\sigma_g-3p_z$ -Rydberg-Orbitals entsteht. Die berechnete Anregungsenergie ist um 12 % zu groß. Der Fehler der Anregungsenergie setzt sich aus drei Anteilen zusammen: a) Verwendung der virtuellen Orbitale des Grundzustands, b) nicht berücksichtigte Wechselwirkung mit den Valenzanregungszuständen gleicher Symmetrie, c) Verwendung eines nicht optimalen C-C-Abstandes.

Der zweite $1\pi_u$ -Zustand ($\tilde{G}$ -Zustand) ist nach den vorliegenden Ergebnissen ebenfalls ein $3R$ -Rydberg-Zustand. Er entsteht durch Besetzung des $5\sigma_g-3d_z$ -Rydberg-Orbitals. Die berechnete energetische Differenz zwischen den beiden $1\pi_u$ -Zuständen stimmt mit dem experimentellen Wert gut überein (Fehler 18 %).

Tabelle 25: Zuordnung der Rydberg-Zustände

a: Hauptkonfiguration; b: berechnete Anregungsenergie in eV, Energienullpunkt $E = -76.82739$ a.u.;
c: experimentelle Daten, gemessene Anregungsenergien

Zustand	a	b	c
$^1\pi_u$	$1\pi_u^3 4\sigma_g R$	9.127	$\tilde{C}^1\pi_u, 3R; 8.162 - 8.837$ (39,48,49)
$^1\Delta_u$	$1\pi_u^3 1\pi_g R$	10.445	$\tilde{E}^1B_u(^1B) 9.252 - 9.701$ (39,48,49)
$^1\Sigma_u^-$	$1\pi_u^3 1\pi_g R$	10.472	$\tilde{F}^1A_u 9.266 - 9.486$ (39,48,49,55)
$^1\pi_u$	$1\pi_u^3 5\sigma_g$	10.618	$\tilde{G}^1\pi_u 9.918 - 10.688$ (39,48,49,55)
$^1\Sigma_u^+$	$1\pi_u^3 1\pi_g$	10.649	$\tilde{D}(^1\Sigma_u^+) 3R' 9.238 - 9.581$ (39,48,49)

Der $3R$ -D-Zustand wird im Experiment zwischen den beiden $^1\pi_u$ -Zuständen gefunden, der berechnete $^1\Sigma_u^+$ -Zustand liegt aber höher als der $\tilde{G}$ -Zustand. Es kommen zwei Ursachen dafür in Frage, daß die Lage des $^1\Sigma_u^+$ -Zustands in Bezug auf die $^1\pi_u$ -Zustände in der vorliegenden CI-Rechnung nicht richtig wiedergegeben wird: 1) Während die CI-Wellenfunktion für π_u -Symmetrie alle einfach angeregten Zustände enthält, die sich aus dem das $5\sigma_g$ -MO einschließenden MO-Basisatz bilden lassen, ist das entsprechende für Σ_u^+ -Zustände nicht der Fall. Zwar sind, nach den Orbitalenergien zu schließen, die Σ_u^+ -Hauptkonfigurationen vorhanden ($\pi_u \rightarrow \pi_g$), die energetisch nächst höhere Konfiguration $3\sigma_g \rightarrow 4\sigma_u$ fehlt aber. 2) Nach Abschnitt 5 liegt ein Valenzanregungszustand mit Σ_u^+ -Symmetrie bei 13.5 eV. Der niedrigste $^1\pi_u$ -Valenzanregungszustand liegt dagegen mit 19 eV Anregungsenergie viel höher. Die nicht betrachtete Wechselwirkung zwischen Rydberg-Zuständen und Valenzanregungszuständen wirkt sich daher möglicherweise für den $^1\Sigma_u^+$ -Rydberg-Zustand wesentlich ungünstiger aus als für die $^1\pi_u$ -Rydberg-Zustände. Zur Klärung dieses Problems wären aber noch weitere umfangreiche CI-Rechnungen erforderlich.

Außer den $\tilde{C}$ -, $\tilde{D}$ - und $\tilde{G}$ -Zuständen werden noch die Zustände $\tilde{E}$ und $\tilde{F}$ beobachtet (siehe Tabelle 25). Die $\tilde{F}$ -Banden wurden von Price (48) als $3R' + \nu_4$ -Übergang gedeutet, d.h., als Übergang in einen Transsschwingungszustand des $\tilde{D}$ -Rydberg-Zustands.

Nakayama und Watanabe (55) fanden aber, daß die Intensität der $\tilde{F}$ -Banden größer als die der $\tilde{D}$ -Banden ist. D.h., nach der von Price angegebenen Zuordnung wäre ganz im Gegensatz zu den Intensitätsverhältnissen bei dem $\tilde{C}$ -Zustand die Intensität des Übergangs in einen Transsschwingungszustand des linearen $1\sum_u^+$ -Zustands größer als die des 0-0-Übergangs. Nach Nakayama und Watanabe (55) und nach Wilkinson (49) handelt es sich bei den $\tilde{F}$ -Banden und auch bei den $\tilde{E}$ -Banden um separate, andere Elektronenübergänge, die keinen Rydberg-Charakter haben.

Der $\tilde{E}$ -Zustand wurde von Wilkinson als nichtlinearer, eventuell auch nichtplanarer Singulettzustand mit B_u bzw. B-Symmetrie ermittelt (siehe auch Abschnitt 7). Der $\tilde{F}$ -Zustand ist ein Singulettzustand mit A_u -Symmetrie (49).

Tabelle 25 zeigt, daß mit der vorliegenden CI-Rechnung zwei Singulett-Rydberg-Zustände, nämlich $1\Delta_u$ und $1\sum_u^-$, zwischen dem $\tilde{C}$ - und dem $\tilde{G}$ -Zustand erhalten werden. Diese Zustände können ihrer Symmetrie nach und ihrer Lage und dem energetischen Abstand nach mit den Zuständen $\tilde{E}$ und $\tilde{F}$ korrelieren.

Es liegen noch keine Rechnungen vor, in denen die Abhängigkeit der Energie von Rydberg-Zuständen von Parametern der Kerngeometrie untersucht wurde. In einem Rydberg-Zustand liegt das Molekül im wesentlichen als ein Ion vor, an das ein weit außen liegendes Elektron angelagert ist (52). Es ist daher anzunehmen, daß die Energie eines Rydberg-Zustandes nur wenig von Veränderungen der Kerngeometrie des Molekülumpfes beeinflusst wird, d.h., daß sich Vertikalanregungsenergie und 0-0-Übergangsenergie für Anregungszustände, in denen die Kerngeometrie von der Geometrie des Grundzustands abweicht, nicht viel unterscheiden. Die verhältnismäßig geringe Breite der $\tilde{E}$ - und $\tilde{F}$ -Banden und die vorliegenden Ergebnisse sprechen dafür, daß es sich bei den $\tilde{E}$ - und $\tilde{F}$ -Zuständen um nichtlineare Anregungszustände handelt, die zumindest überwiegend Rydberg-Charakter haben.

III Zusammenfassung

Mit ab initio-SCF- und CI-Rechnungen auf der Basis von 1s-, 2s- und 2p-artigen Gaußgruppenfunktionen wird die Existenz stabiler, ebener Trans- und Cis-Isomere von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Valenzanregungszuständen des Azetylenmoleküls nachgewiesen. Die C-H-Bindungen sind in den entsprechenden Zuständen bis zu 60° gegenüber der linearen Anordnung im Grundzustand verdreht, der C-C-Abstand nimmt bis zu 23 % seines Wertes im Grundzustand zu.

Den nur in Elektronenstoßanregungsspektren bei 5.2 und 6.1 eV Anregungsenergie erscheinenden Triplettzuständen werden die Zustände $1^3\Sigma_u^+$ und $1^3\Delta_u$ zugeordnet.

Die berechnete O-O-Übergangsenergie der optischen $\tilde{A}$ -Absorptionsbanden und die berechneten geometrischen und elastischen Eigenschaften des Moleküls im zugehörigen $1^1\Sigma_u^- - 1^1A_u$ -Zustand zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Aufgrund der berechneten Energiedifferenz zwischen dem $1^3\Delta_u$ - und dem $1^1\Sigma_u^-$ -Zustand muß die vertikale Anregungsenergie des $1^1\Sigma_u^-$ -Zustands um etwa 1 eV höher liegen als der Energiewert des kurzwelligen Endes des von Ingold und King (15) analysierten Teiles der $\tilde{A}$ -Banden. Deshalb wird vorgeschlagen, daß der intensitätsschwächere Teil der noch nicht zugeordneten $\tilde{B}$ -Banden im Bereich bis 1800 Å noch zu dem $\tilde{A}$ -Übergang gehört. Der intensitätsstärkere Teil der $\tilde{B}$ -Banden wird erlaubten Übergängen in die nichtlinearen Zustände 1^1B_u und 1^1B_2 zugeordnet.

Die berechnete energetische Lage des $1^3\Sigma_u^-$ -Zustands wird durch Daten bestätigt, die aus einem Elektronenanregungsspektrum entnommen werden können.

Der mit dem $1^3\Sigma_u^-$ -Zustand korrelierende nichtlineare Zustand besitzt mit großer Wahrscheinlichkeit eine nichtplanare Geometrie des Kerngerüsts, da bei einer Verdrehung einer C-H-Bindung um 90° aus der Ebene des 60° trans-gewinkelten 2^3A_u -Zustands eine Energieerniedrigung des 2^3A -Zustands von 1.77 eV gefunden wird.

Drastische Änderungen der Kerogeometrie gegenüber der linearen Anordnung im Grundzustand werden bei höheren Valenzanregungszuständen festgestellt. In zwei der Zustände ändert sich der C-C-H-Winkel um mindestens 90° , der C-C-Abstand zeigt Zunahmen bis zu 40% des Grundzustandswertes.

Mit einer SCF- und CI-Rechnung für lineare Kernanordnung auf einer um 3s- und 3p-artige Gaußfunktionen erweiterten Funktionsbasis werden die bei 8.2 bzw. 9.2 eV Anregungsenergie beobachteten Rydberg-Zustände $\tilde{C}-3R-^1\pi_u$ und $\tilde{D}-3R-^1\sum_u^+$ gefunden, die relative energetische Lage des $\tilde{D}$ -Zustands wird mit dem verwendeten CI-Ansatz noch nicht richtig wiedergegeben. Der experimentell beobachtete $\tilde{G}-^1\pi_u$ -Zustand wird ebenfalls als 3R-Zustand zugeordnet.

Die Zustände $\tilde{E}(^1B_u(^1B))$ und $\tilde{F}(^1A_u)$ müssen nach den Ergebnissen der vorliegenden CI-Rechnung, in deren MO-Basisatz außer den im Grundzustand besetzten Valenzorbitalen nur Rydberg-Orbitale verwendet werden, als nichtlineare Rydberg-Zustände zugeordnet werden, die mit den linearen 3R-Zuständen $^1\Delta_u$ und $^1\sum_u^-$ korrelieren.

Literaturverzeichnis

- | | |
|---|--|
| (1) D. McLean | J. Chem. Phys. 32, 1595, (1960) |
| (2) D. McLean et al. | J. Chem. Phys. 32, 1873, (1960) |
| (3) J.A. Pople, D.P. Santry | J. Mol. Phys. 9, 301, (1965) |
| (4) J.W. Moskowitz | J. Chem. Phys. 43, 60 (1965) |
| (5) J.W. Moskowitz | J. Chem. Phys. 45, 2338, (1966) |
| (6) W.E. Palke, W.N. Lipscomb | J. Am. Chem.Soc.88, 2383, (1966) |
| (7) R.J. Buenker, S.D. Peyer-
imhoff, J.L. Whitten | J. Chem. Phys. 46, 2029, (1961) |
| (8) M.G. Griffith, L. Goodman | J. Chem. Phys. 47,4494, (1961) |
| (9) J. Cizek, A. Pellegatti | Int. J. Quant. Chem. I, 653, (1961) |
| (10) D. McLean, M. Yoshimine | Tables of Lin. Mol. Wave Funct.
IBM Report 1967 |
| (11) J.R. Hoyland | J. Chem. Phys. 48, 5736, (1968) |
| (12) M. Klessinger | Int. J. Quant. Chem. IV, 191, (1970) |
| (13) R. Polak | Int. j. Quant. Chem. IV, 271, (1970) |
| (14) A. D. Walsh | J. Chem. Soc. 2288, (1953) |
| (15) C.K. Ingold, G.W. King | J. Chem. Soc. 2702, (1953) |
| (16) R.S. Mulliken | Can. J. Chem. 36, 10, (1958) |
| (17) G.W. King | Can. J. Chem. 37, 700, (1959) |
| (18) I.G. Ross | Trans. Faraday Soc. 48, 973, (1952) |
| (19) T. Nakamura et al. | Progr. Theoret. Phys. Japan
8, 387, (1952) |
| (20) J. Serre, A. Pullman | J. Chim. Phys. 50, 447, (1953) |
| (21) J. Serre | J. Chim. Phys. 52, 331, (1955) |
| (22) J. Serre | Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)
242, 1469, (1956) |
| (23) I.S. Dewar, N.L. Hojvat | Proc. Roy. Soc. A 264, 431, (1961) |
| (24) A. Julg, A. Pellegatti | Theoret. Chim. Acta 2, 202, (1964) |
| (25) M. Barfield | J. Chem. Phys. 47, 3831, (1967) |
| (26) R.J. Buenker, S.D. Peyer-
imhoff | J. Chem. Phys. 48, 355, (1968) |
| (27) H. Howard, G.W. King | Can. J. Chem. 37, 700, (1959) |
| (28) L. Burnelle | J. Chem. Phys. 35, 311, (1961) |
| (29) H.W. Kroto, D.P.Santry | J. Chem. Phys. 47, 192, (1961) |
| (30) H.W. Kroto, D.P.Santry | J. Chem. Phys. 47, 2136, (1961) |

- (31) H. Preuß Z. Naturforsch. 11a, 823, (1956)
- (32) J.L. Whitten J. Chem. Phys. 39, 349, (1963)
- (33) J.L. Whitten J. Chem. Phys. 44, 359, (1966)
- (34) C.C.J. Roothaan Rev. Mod. Phys. 23, 69, (1951)
- (35) C.C.J. Roothaan Rev. Mod. Phys. 32, 179, (1960)
- (36) R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff J. Chem. Phys. 53, 1368, (1970)
- (37) R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff Theoret. Chim. Acta 12, 183, (1968)
- (38) W.E. Kammer Näherungsweise Berechnung des Azetylens im Grundzustand, Diplomarbeit 1969
- (39) G. Herzberg Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules, Van Nostrand, Princeton 1966
- (40) K.K. Innes, J. Chem. Phys. 22, 863, (1954)
- (41) S.D. Peyerimhoff J. Chem. Phys. 47, 349, (1967)
- (42) P.J. Dyne Can. J. Phys. 30, 79, (1952)
- (43) S. Trajmar et al. Chem. Phys. Letters 1, 703, (1968)
- (44) G. Herzberg, Trans. Faraday Soc. 21, 318, (1931)
- (45) W.C. Price, A.D. Walsh Trans. Faraday Soc. 41, 381, (1945)
- (46) J.R. Platt et al. J. Chem. Phys. 17, 466, (1949)
- (47) C.R. Bowman, W.B. Miller J. Chem. Phys. 42, 681, (1965)
- (48) W.C. Price Phys. Rev. 47, 444, (1935)
- (49) P.G. Wilkonson J. Mol. Spec. 2, 387, (1958)
- (50) A. Veillard Chem. Phys. Letters 4, 51, (1969)
- (51) J.L. Whitten, M. Hachmeyer J. Chem. Phys. 51, 5584, (1969)
- (52) R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, W.E. Kammer Combined SCF and CI Calculations for the low-lying Rydberg and Valence Excited States of Ethylene, zur Veröffentlichung im J.Chem. Phys. angenommen
- (53) J.D. Petke, J.L. Whitten, A.W. Douglas J. Chem. Phys. 51, 256, (1969)
- (54) S. Shih, R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, B. Wirsam Theoret. Chim. Acta, Dez. (1970)
- (55) T. Nakayama, K. Watanabe J. Chem. Phys. 40, 558, (1964)

IV Anhang

Dichteverteilungen der Molekülorbitale und Gesamtdichte von C_2H_2 im Grundzustand.

In den Abbildungen A1 bis A13 und A16 bis A21 sind die Dichteverteilungen der nach Abschnitt vier berechneten Molekülorbitale in der x-z-Ebene jeweils bei linearer und 60° trans- und 60° cis-gewinkelter (C-C-H-Winkel = 120°) Kernanordnung dargestellt.

A14 und A15 zeigen die Gesamtdichte im Grundzustand.

Die äußerste Kontur hat jeweils den Wert 0.005, weiter innen liegende Konturen haben die Werte 0.01, 0.05, 0.1, 0.3 und 1.0 .

Die Abbildungen A22 bis A25 zeigen die Dichteverteilungen der Rydberg-Orbitale. Hier haben die Konturen die Dichtewerte 0.0001, 0.0005, 0.001, 0.005 .

Abb. A1:1σg

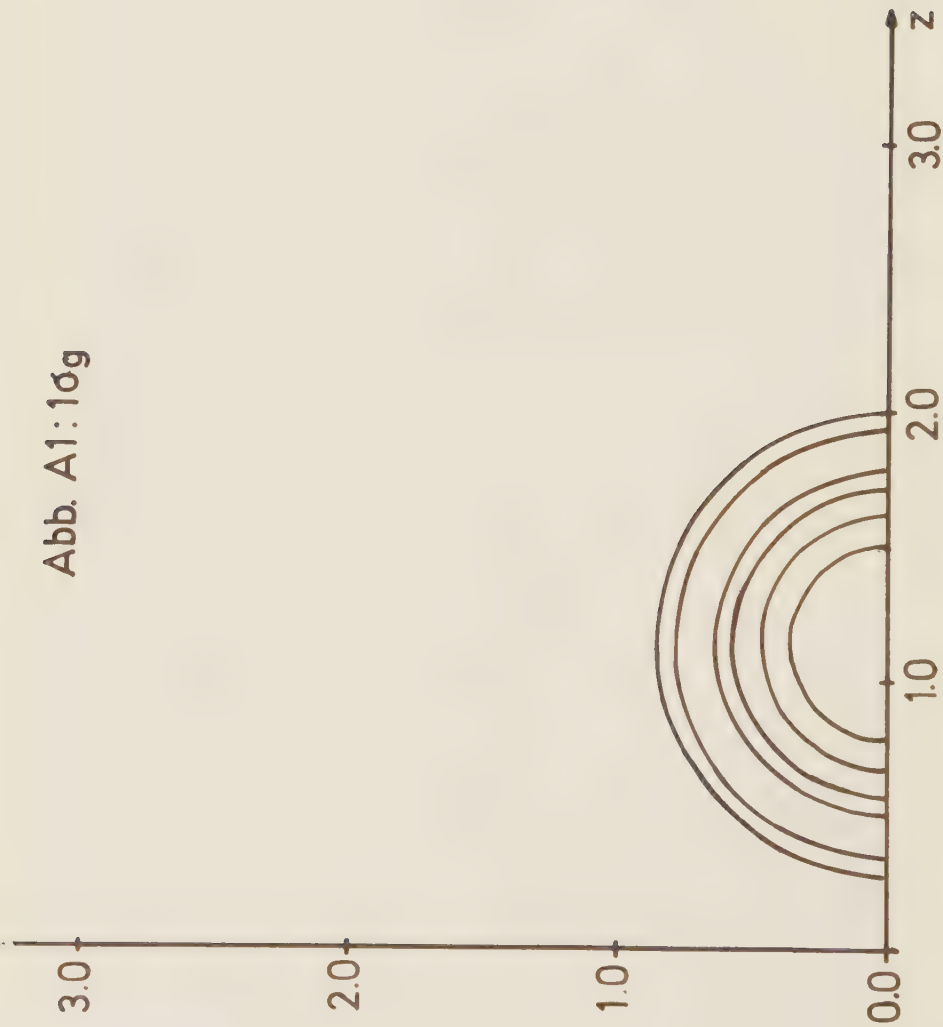


Abb. A2: $2\sigma_g$

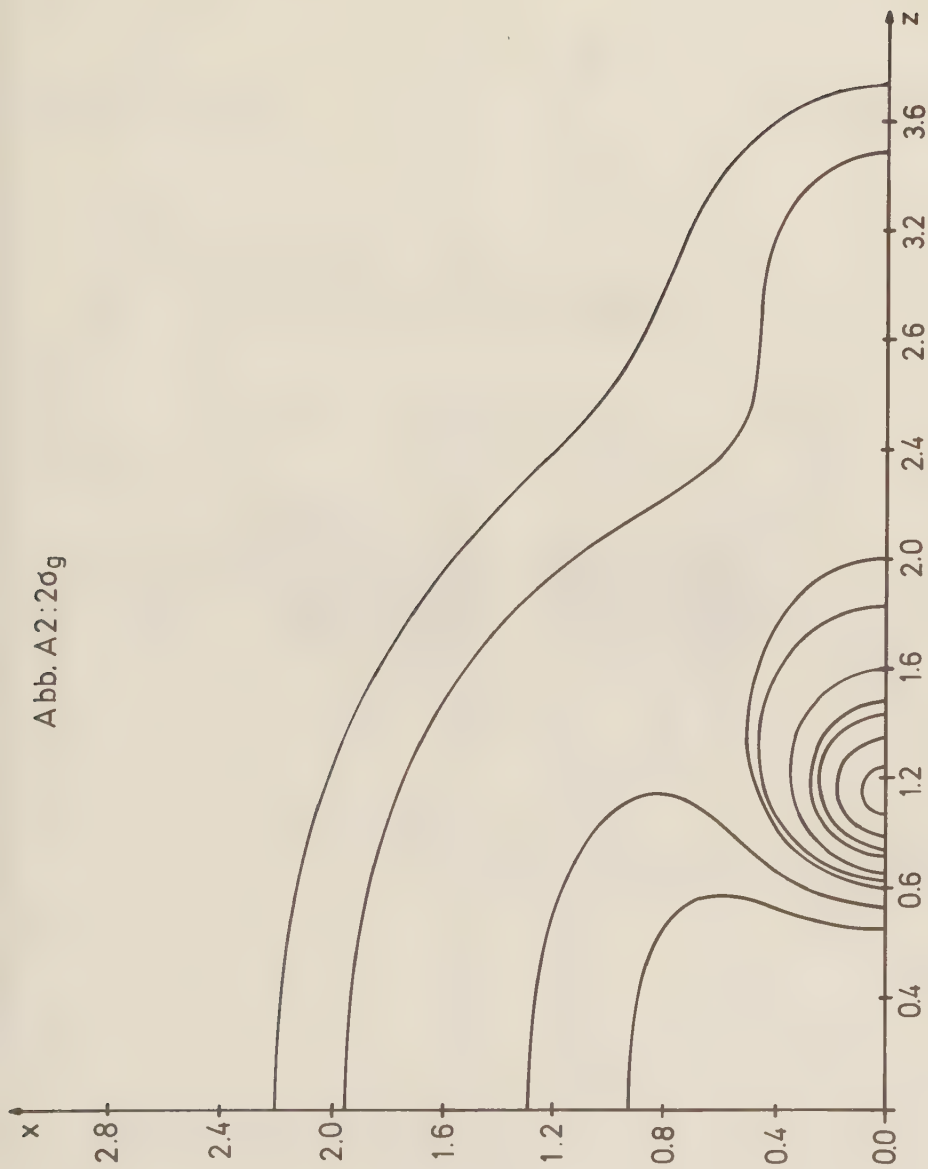


Abb. A3:2a_g

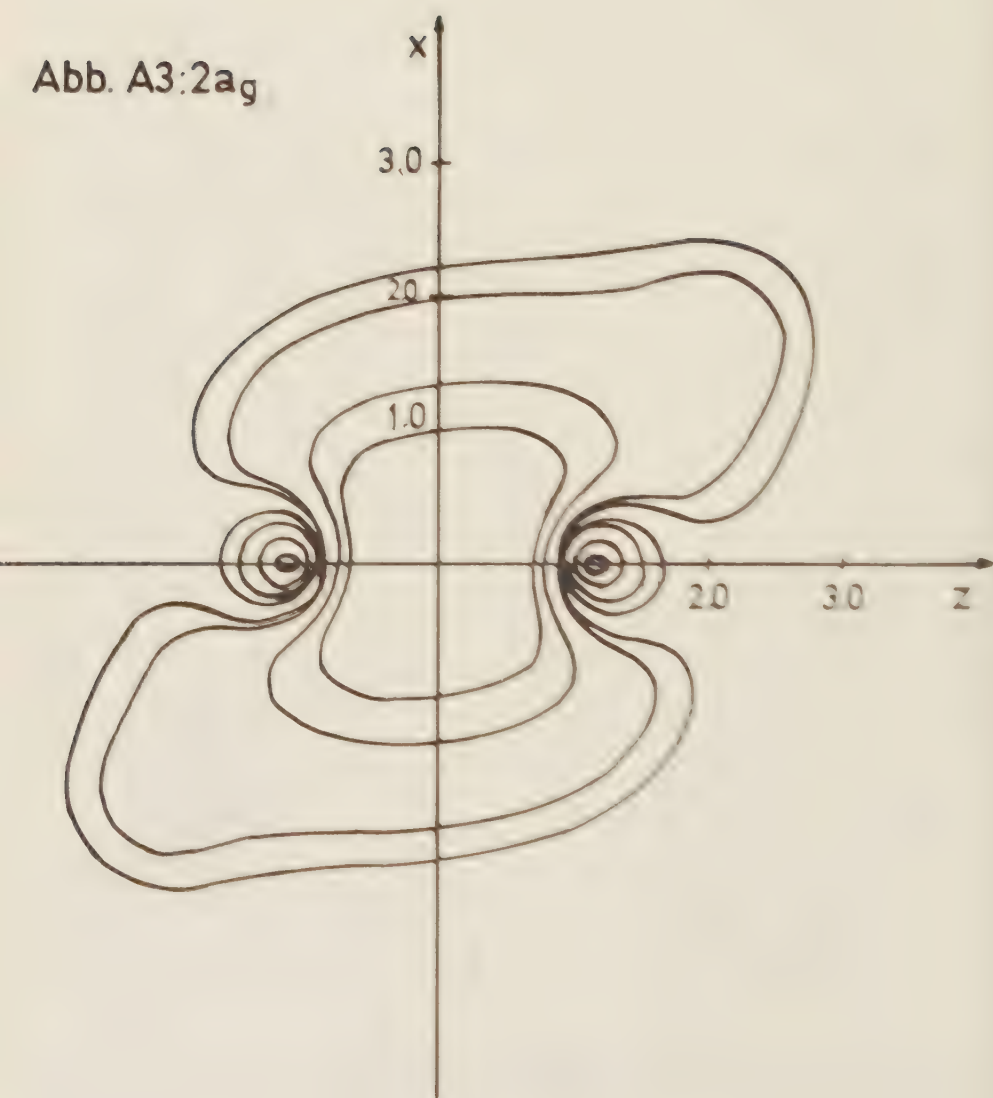


Abb. A4: $2a_1$

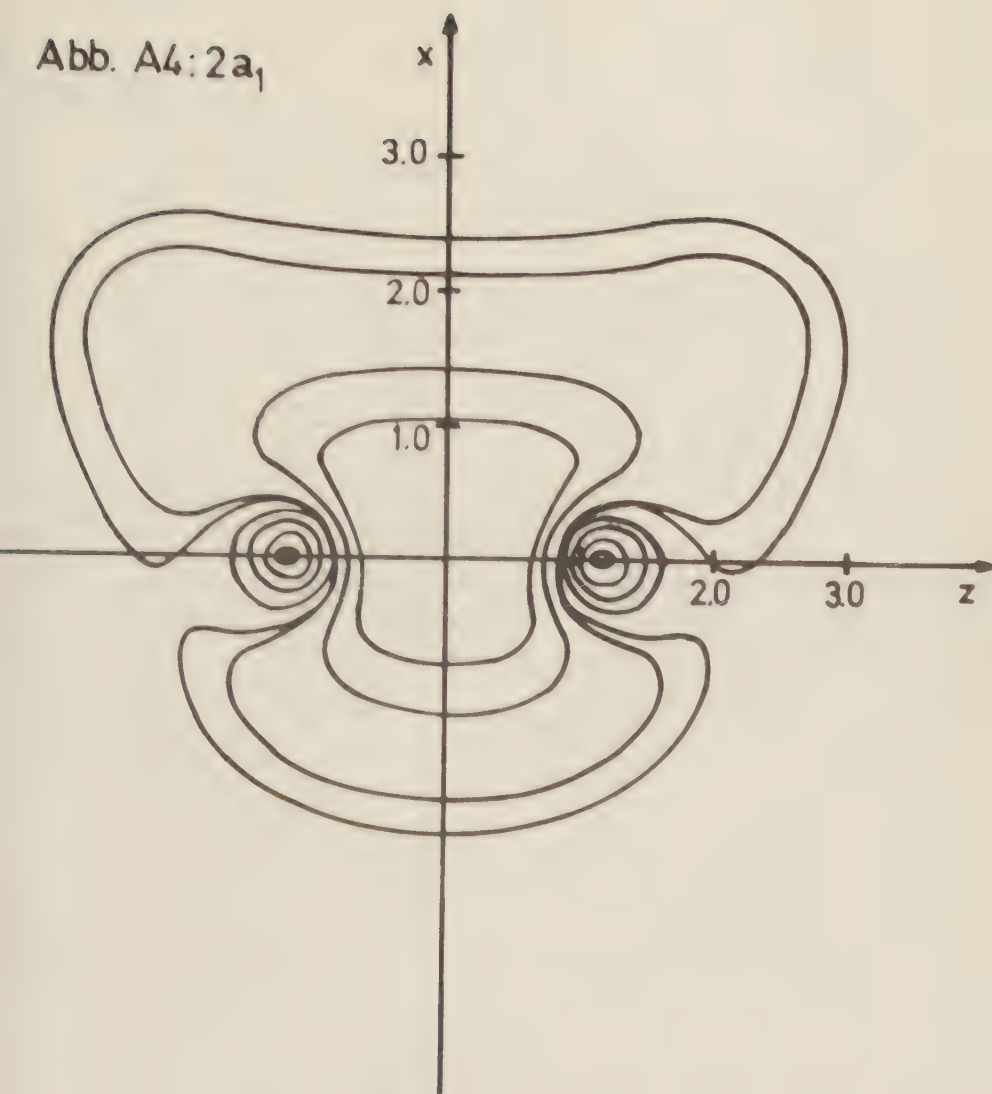


Abb. A5:2 σ_U

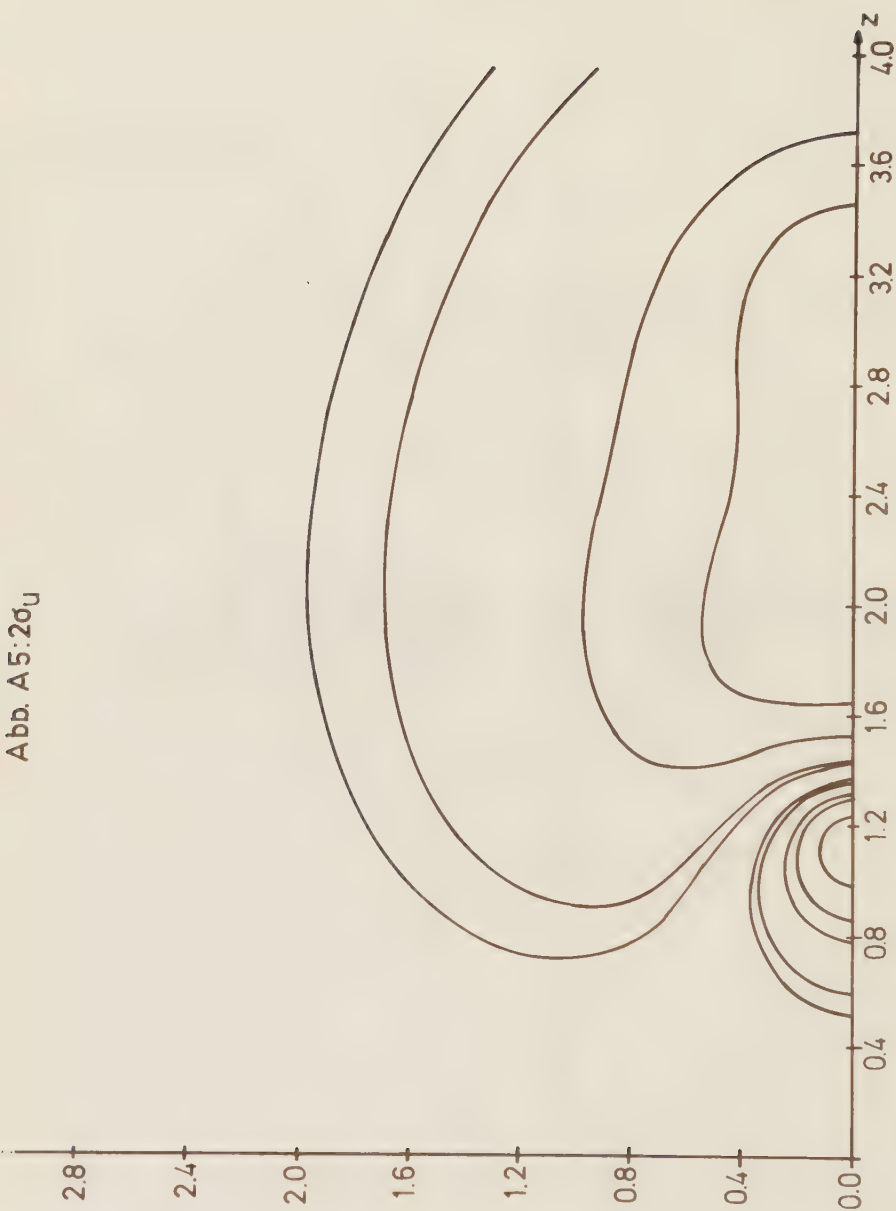


Abb. A6:2b_U

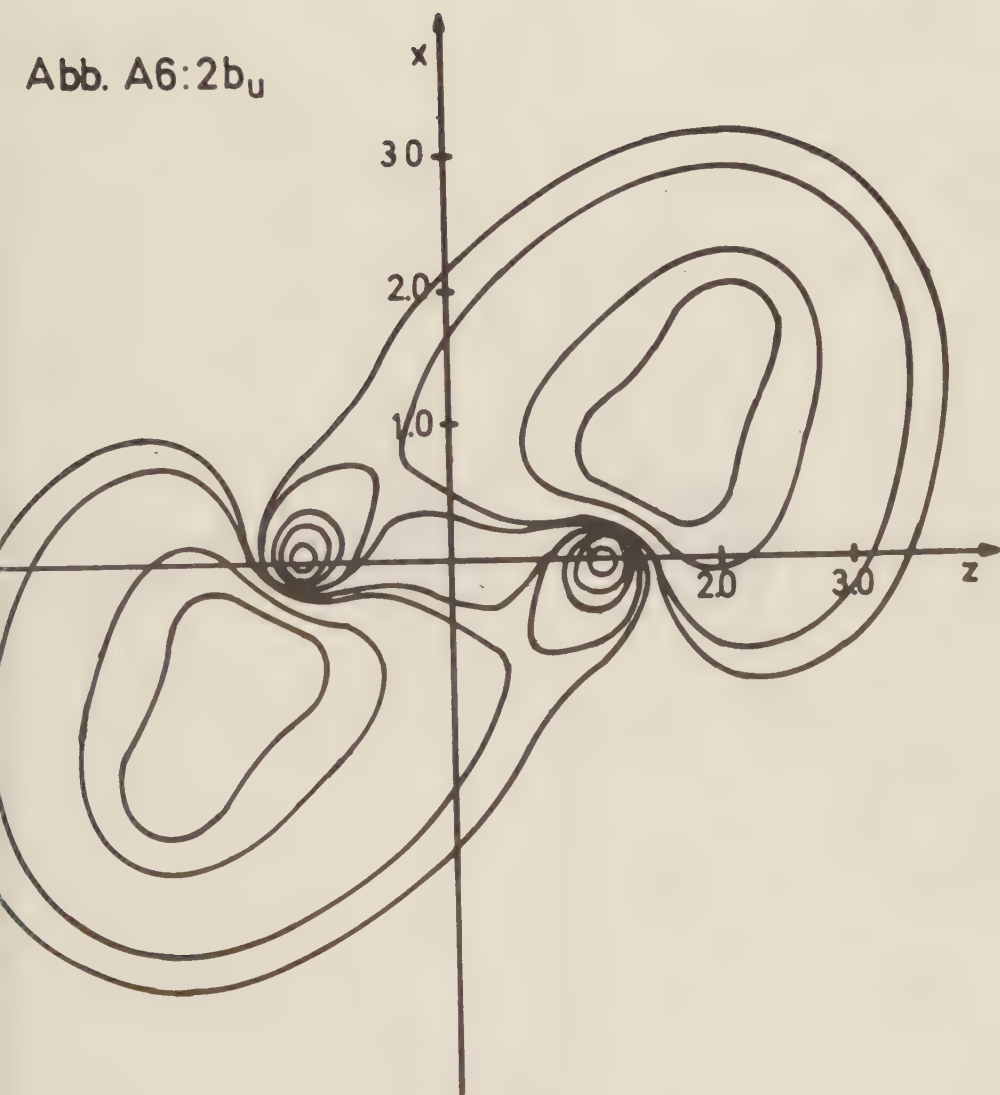


Abb. A7:2b₂

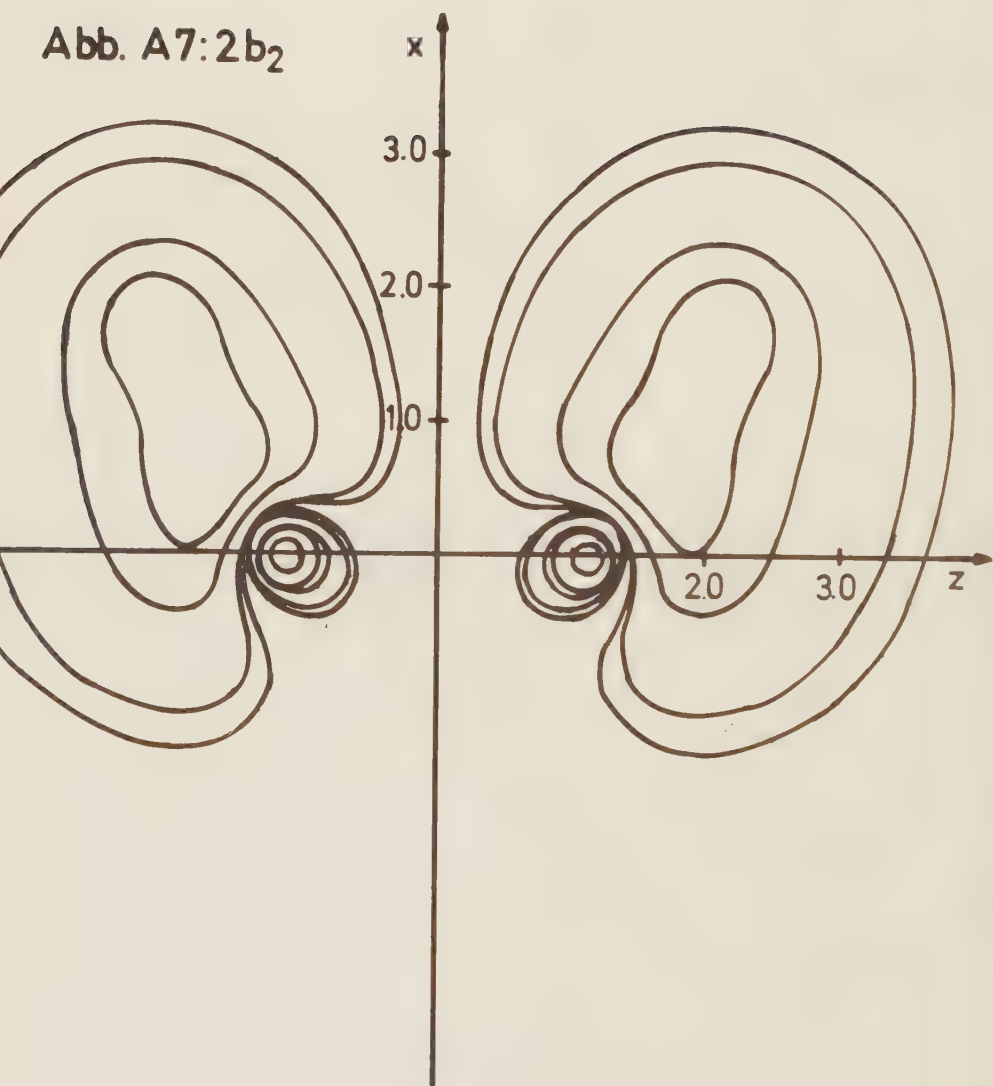


Abb A8: 3a_g

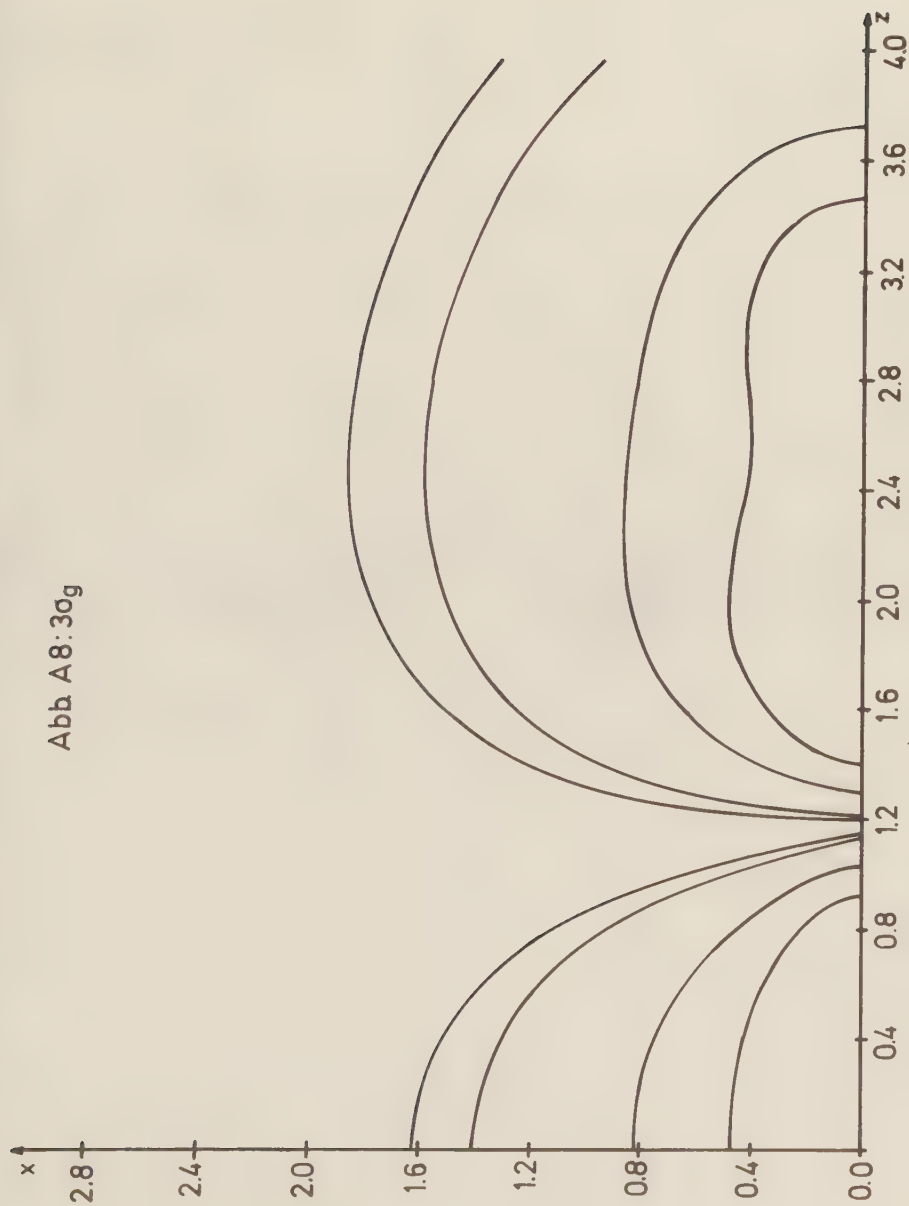


Abb. A9:3a_g

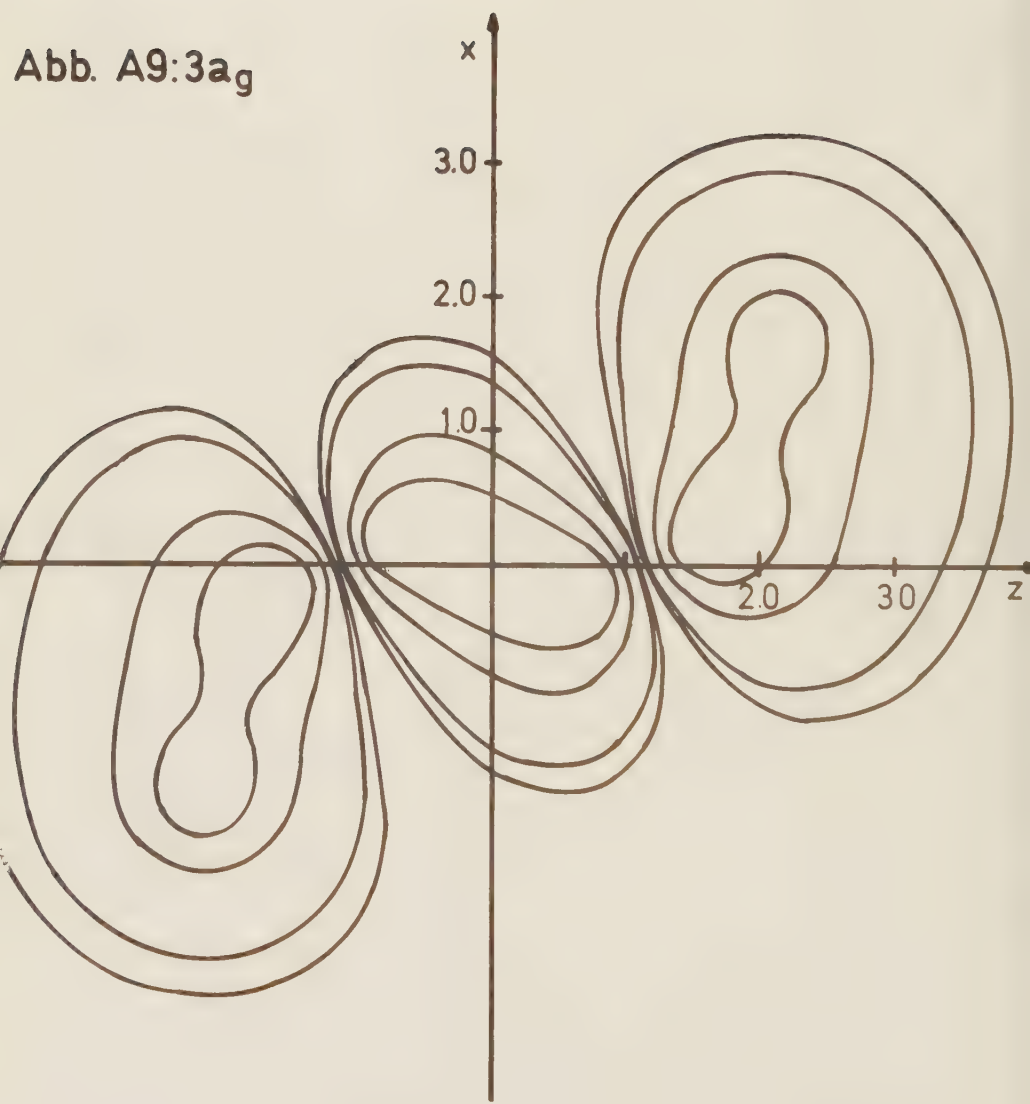


Abb. A10:3a₁

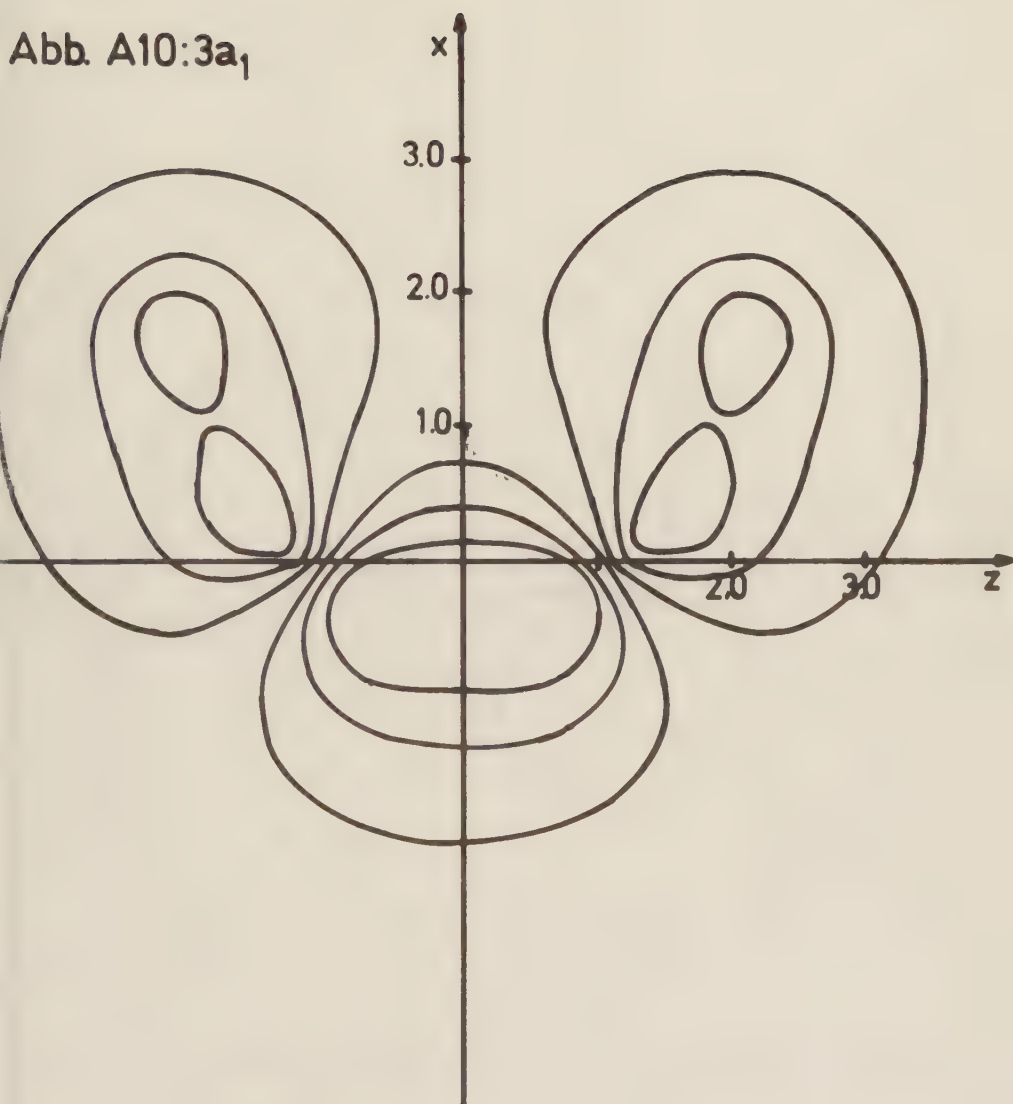


Abb. A11: π_{ux}

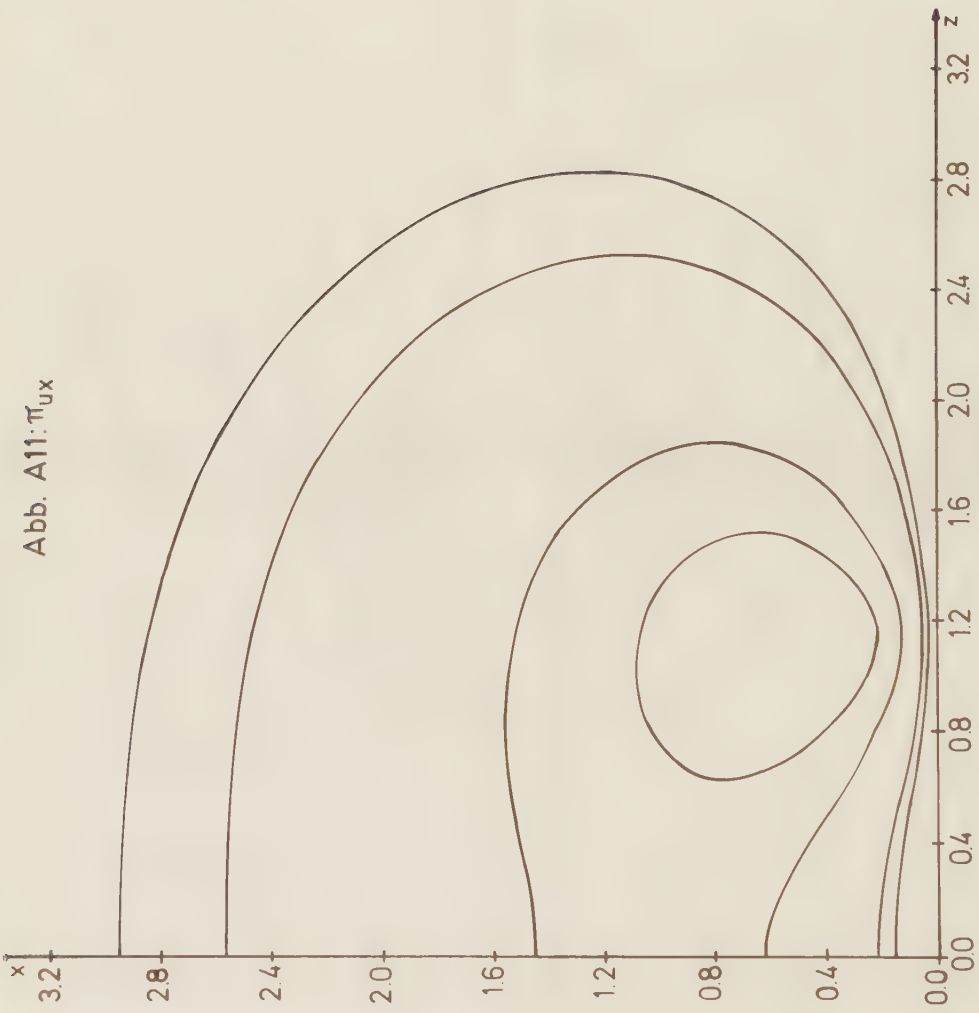


Abb. A12:3b_u

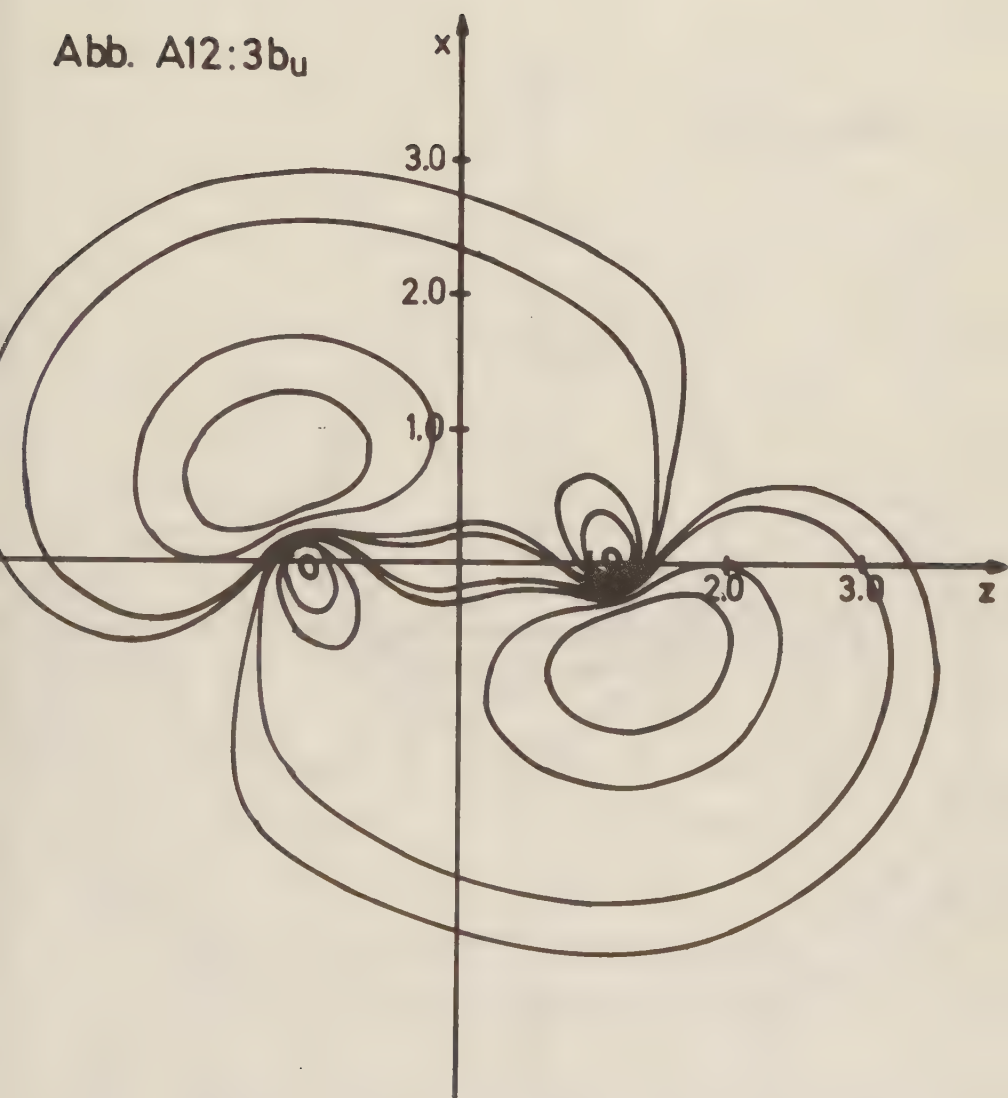


Abb. A13:4a₁

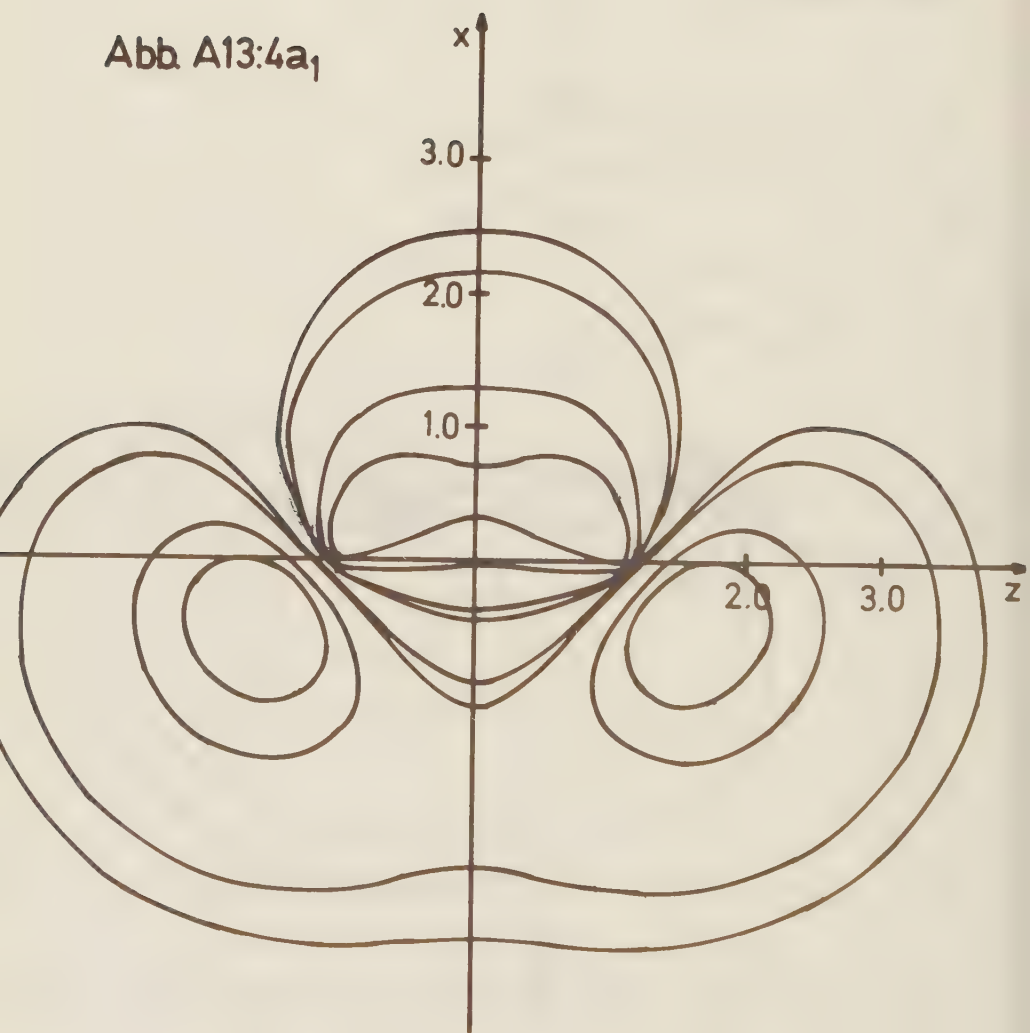


Abb. A14: ϱ_T

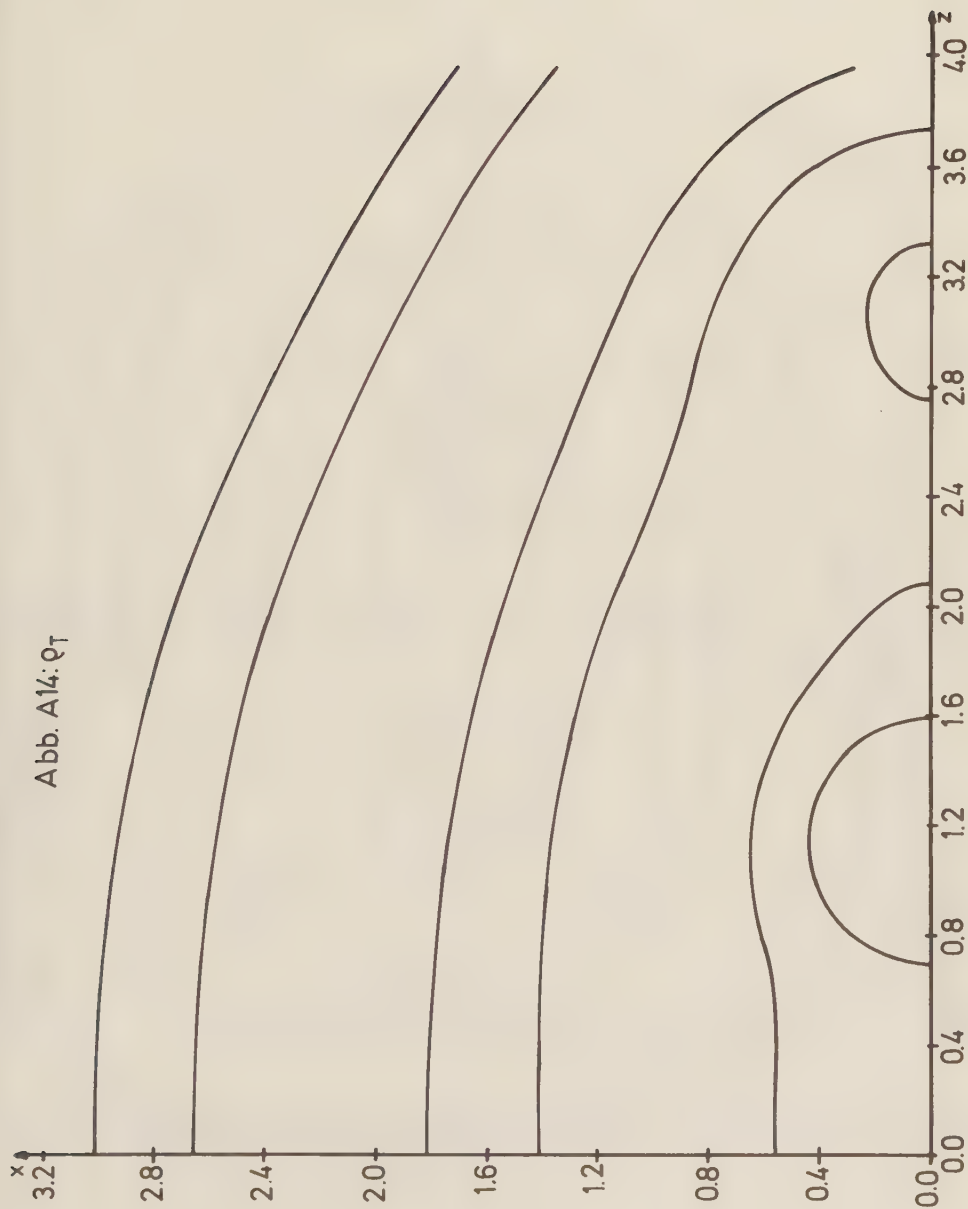


Abb. A15: q_T

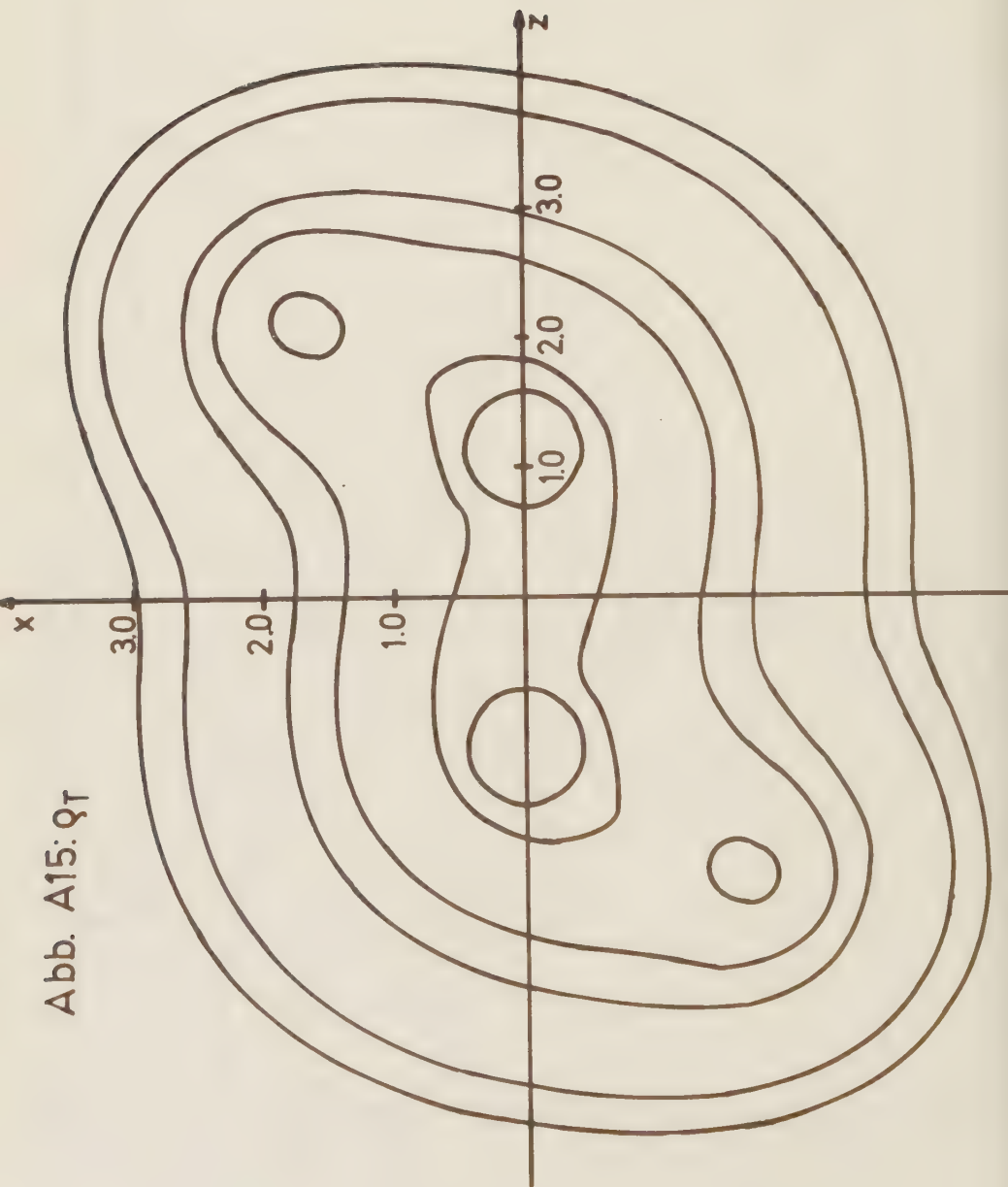


Abb. A16: π_{gx}

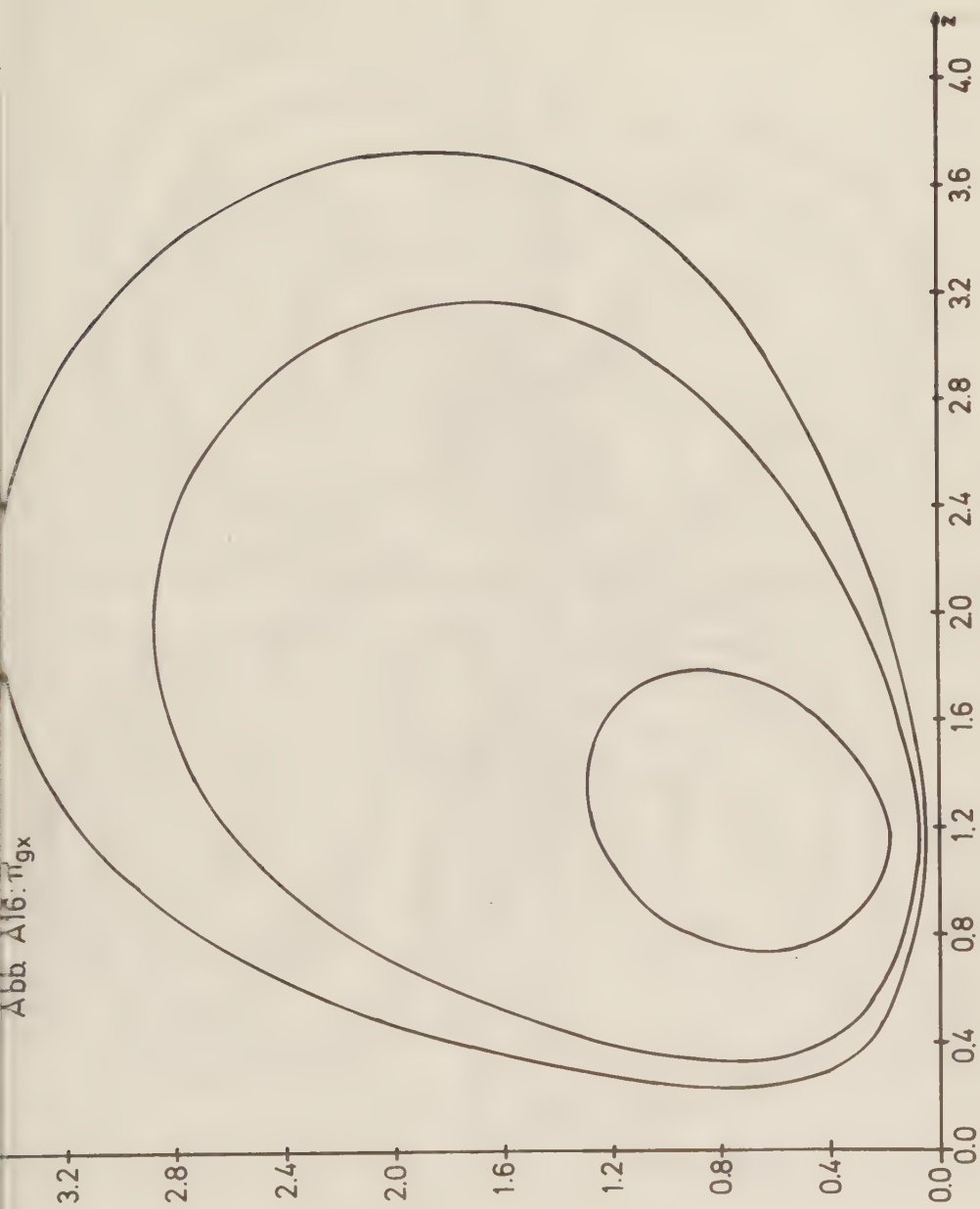


Abb. A17 4a_g

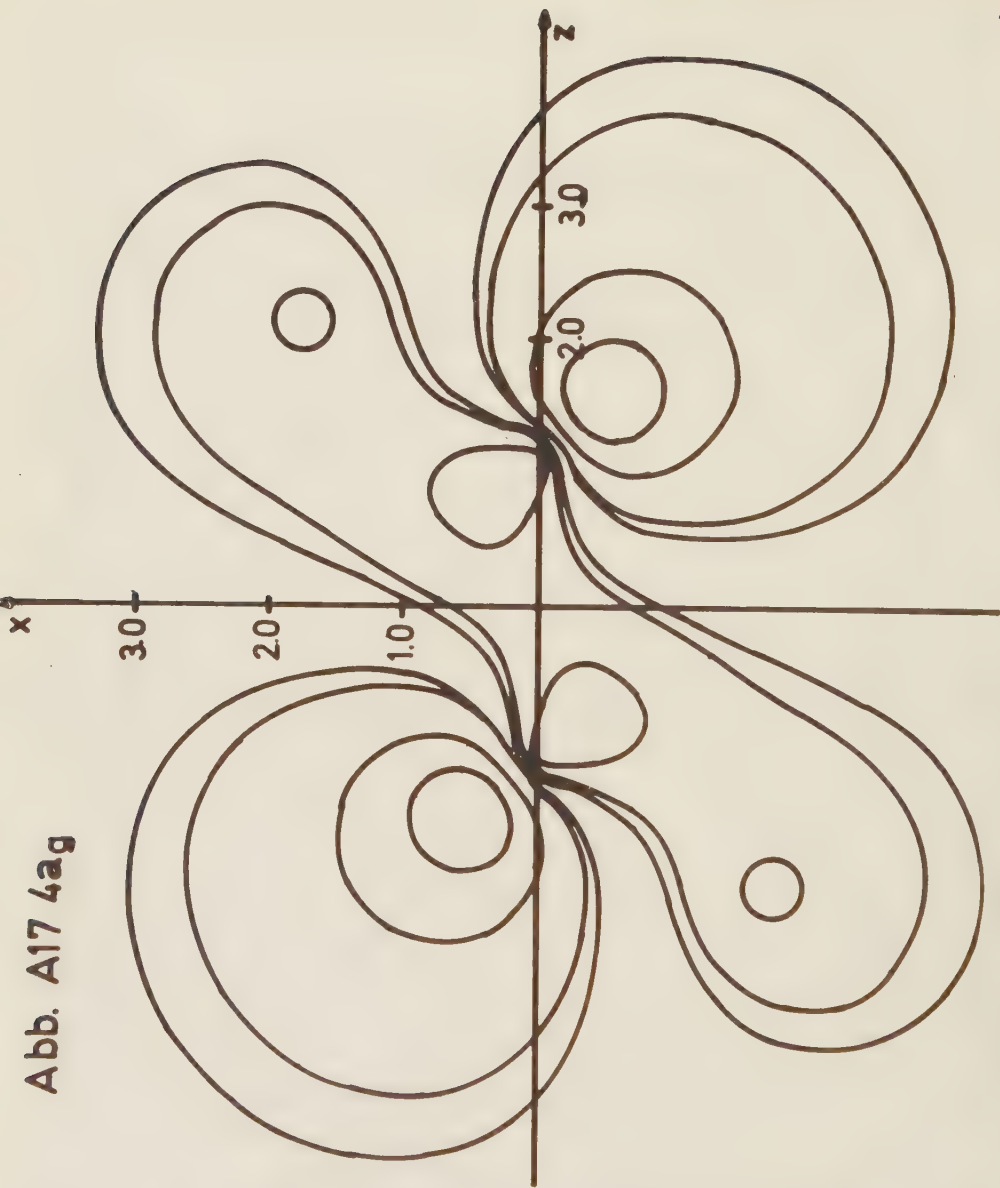


Abb. A18:3b₂

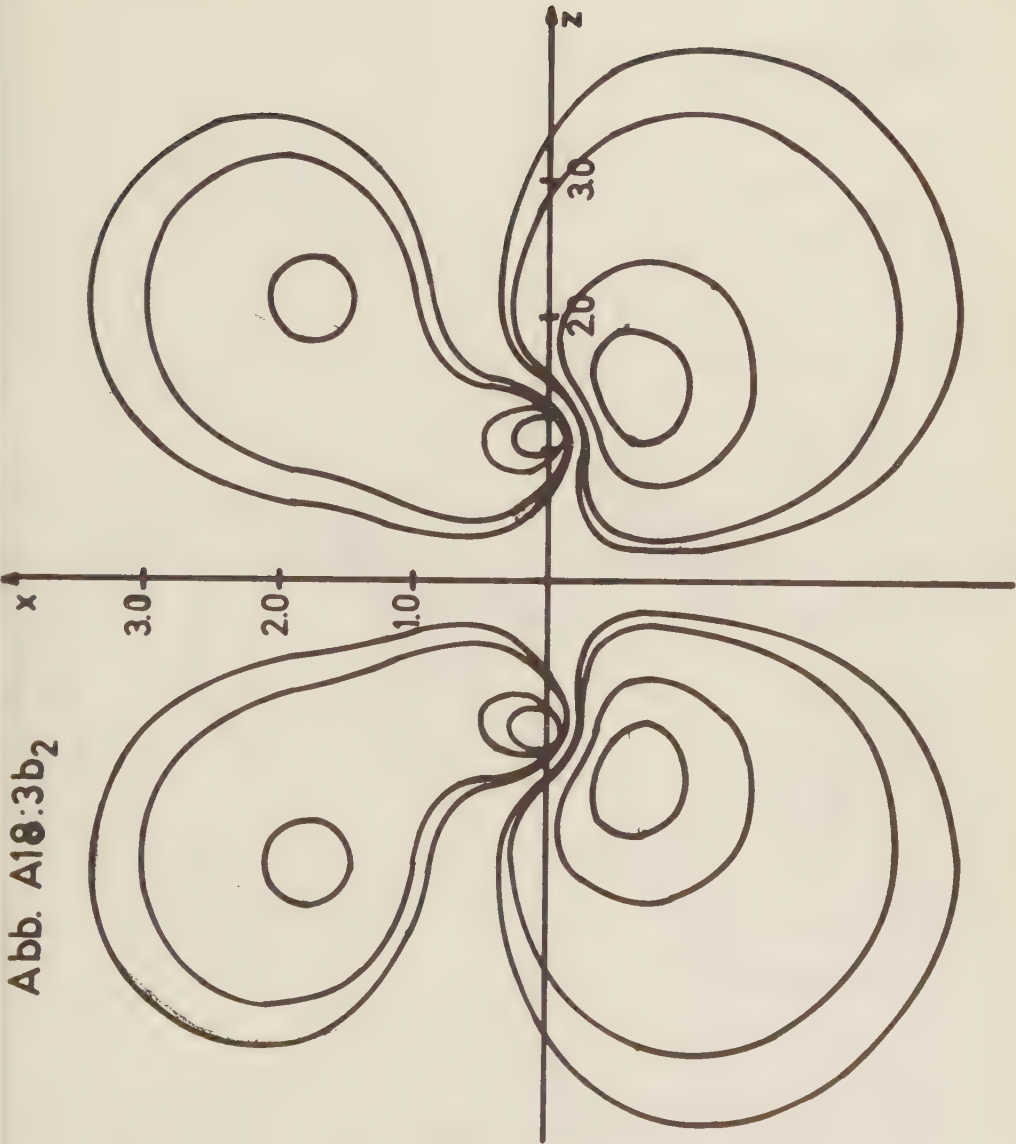


Abb. A19:4a^g

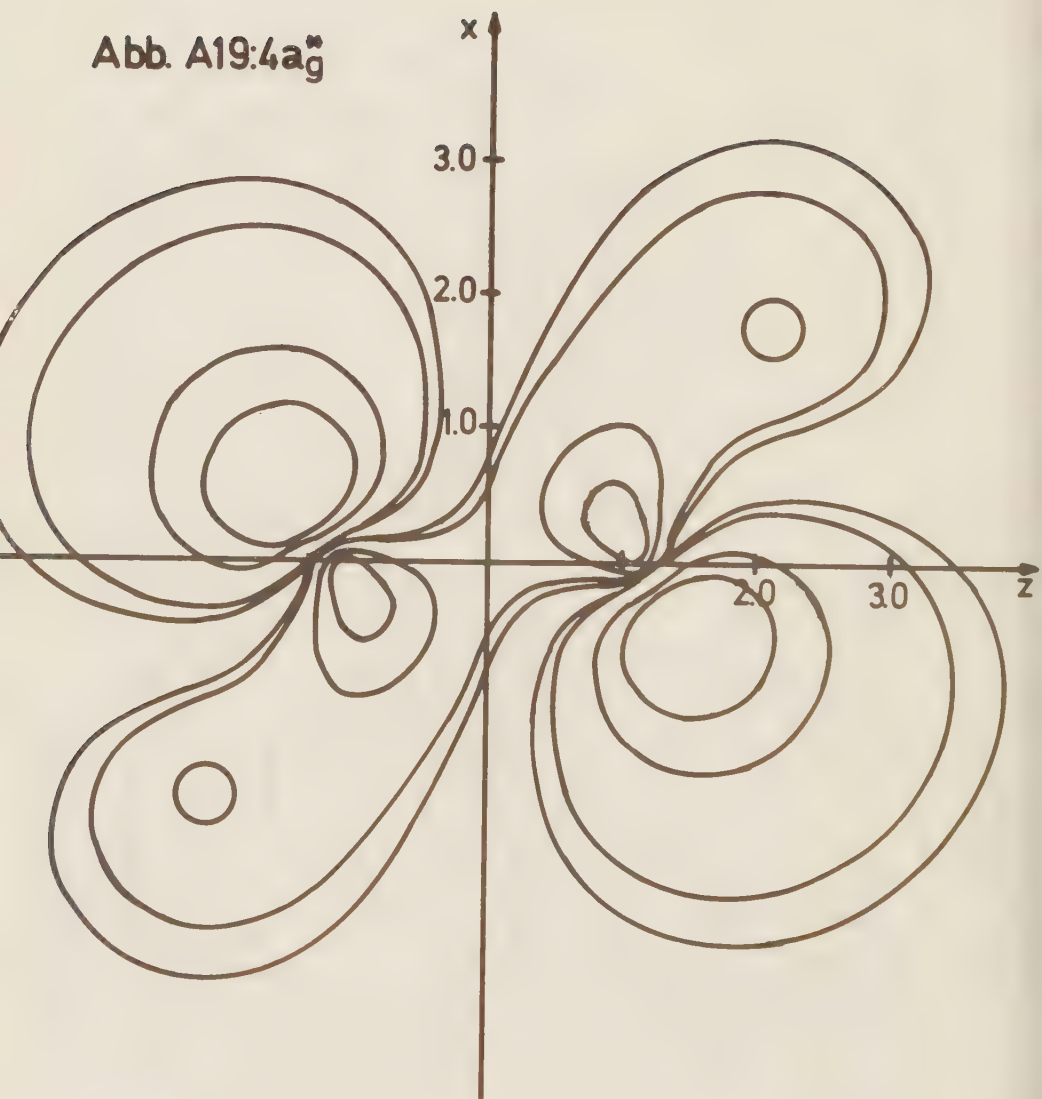


Abb. A20:3d_u

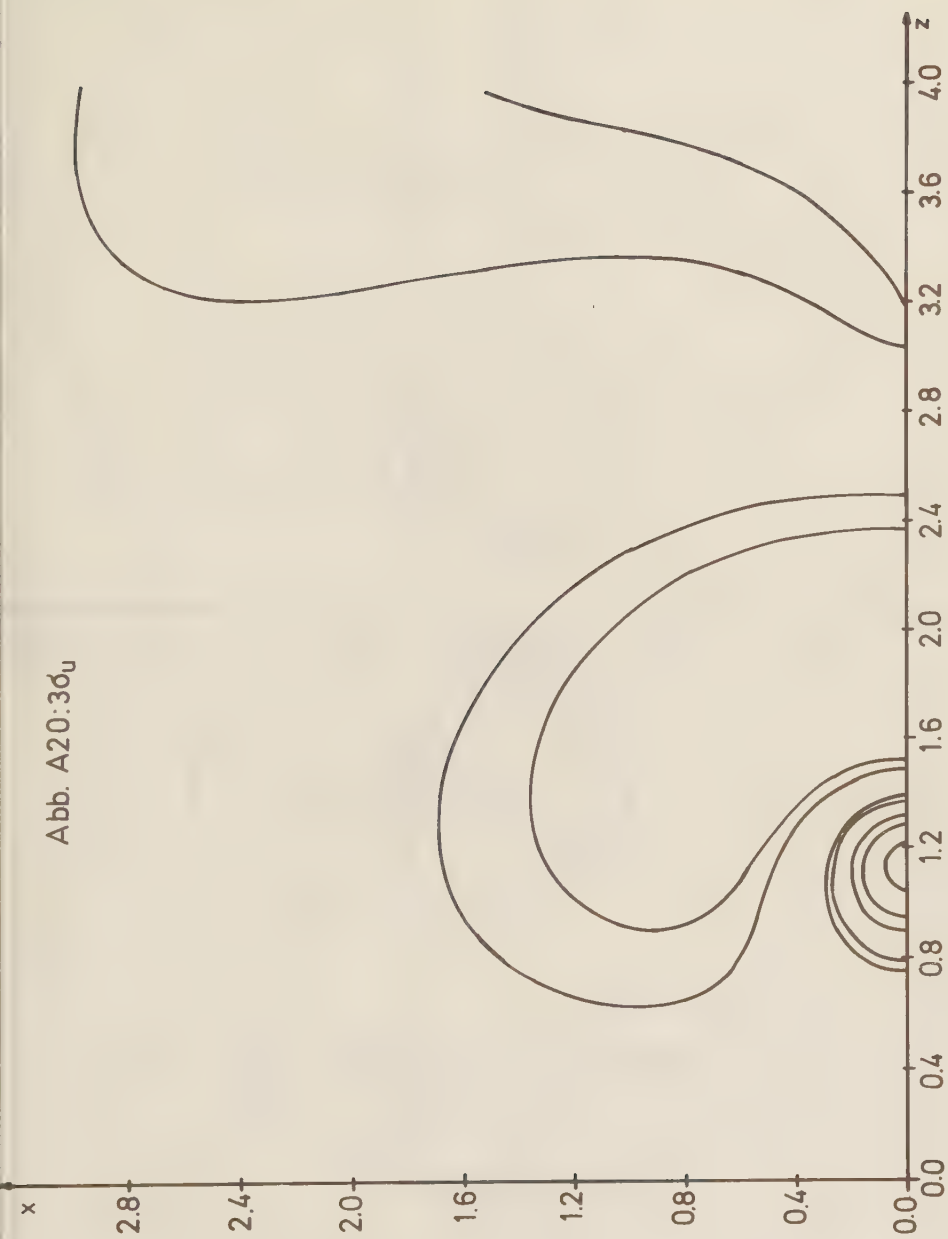
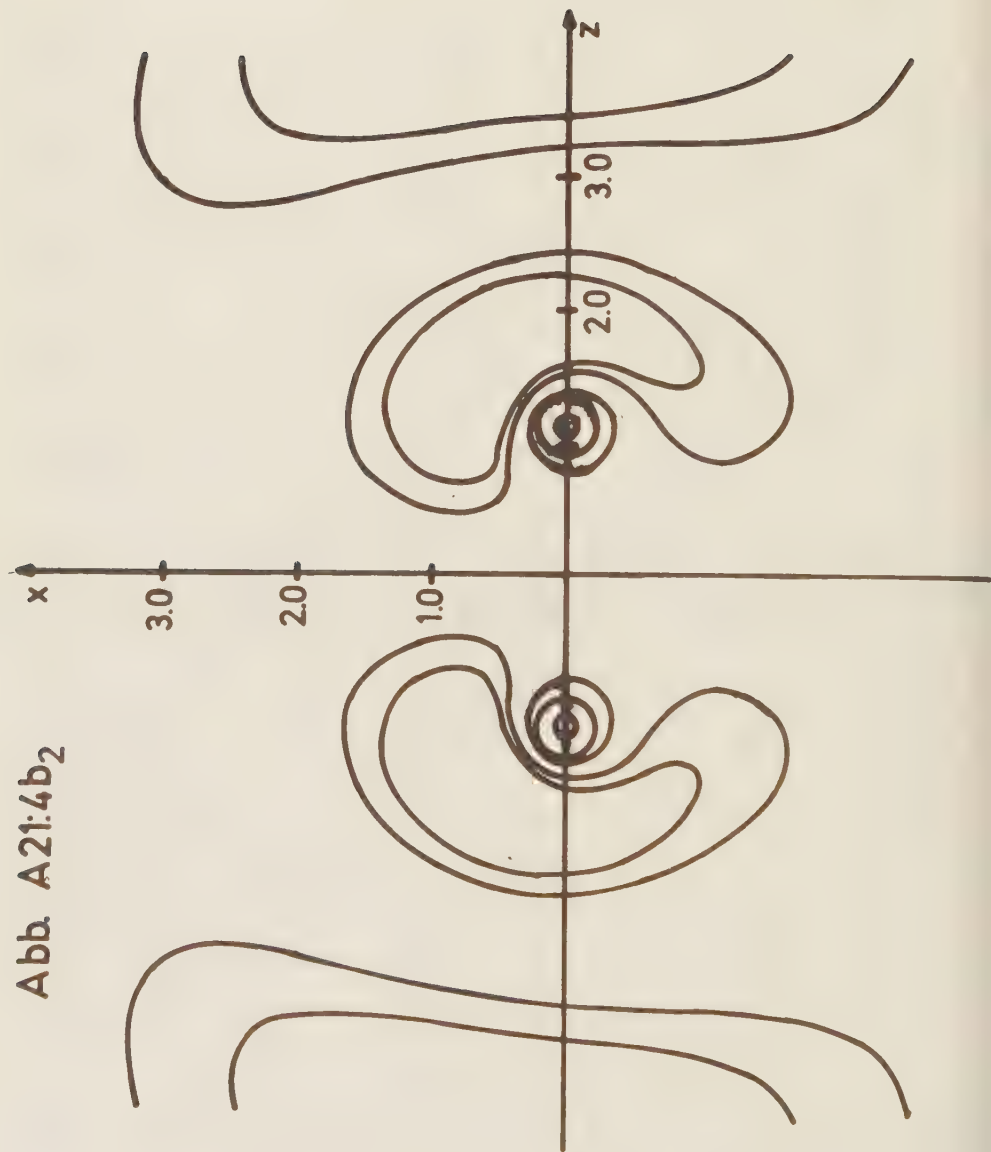


Abb. A21:4b₂



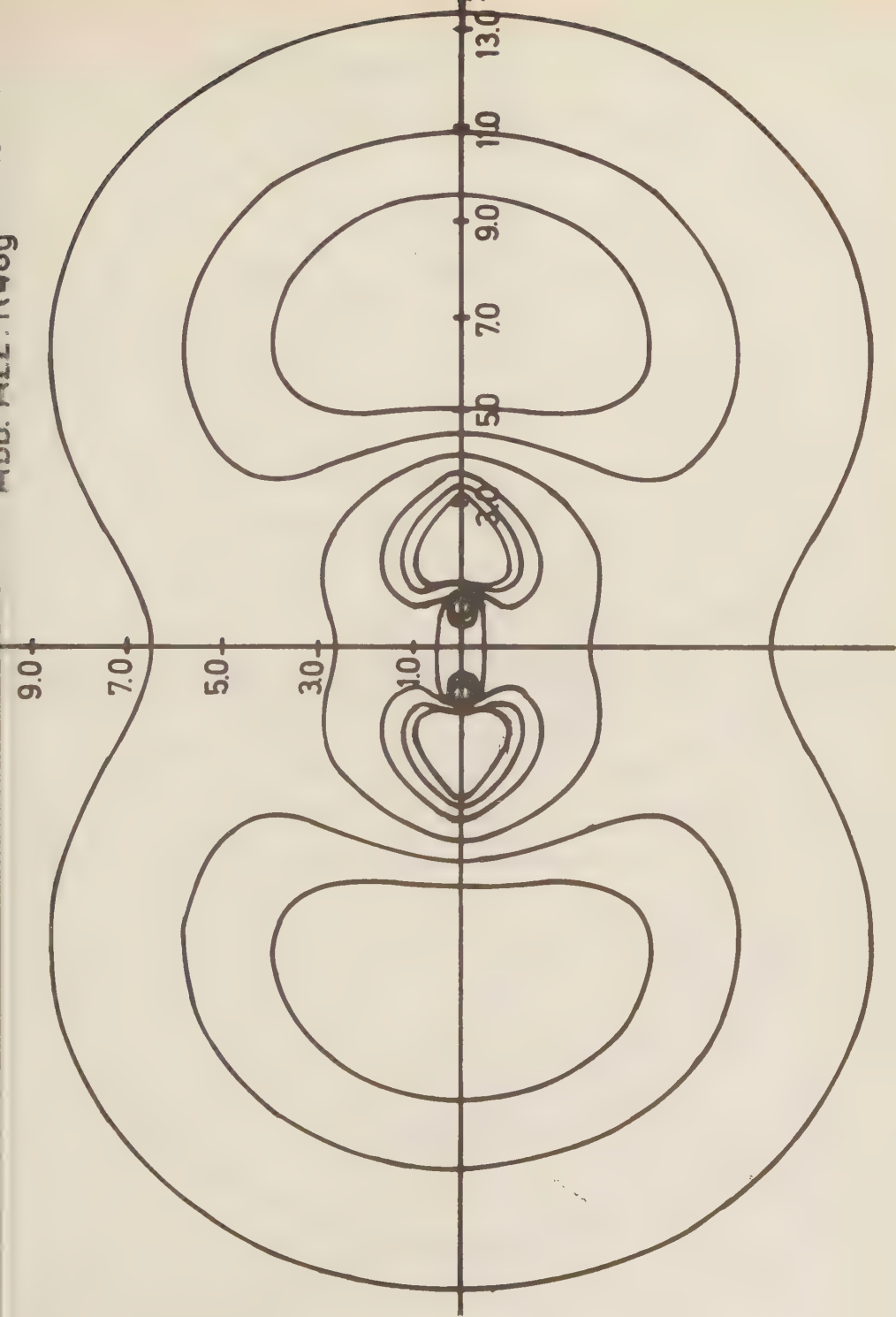


Abb. A23: $R\pi_U$

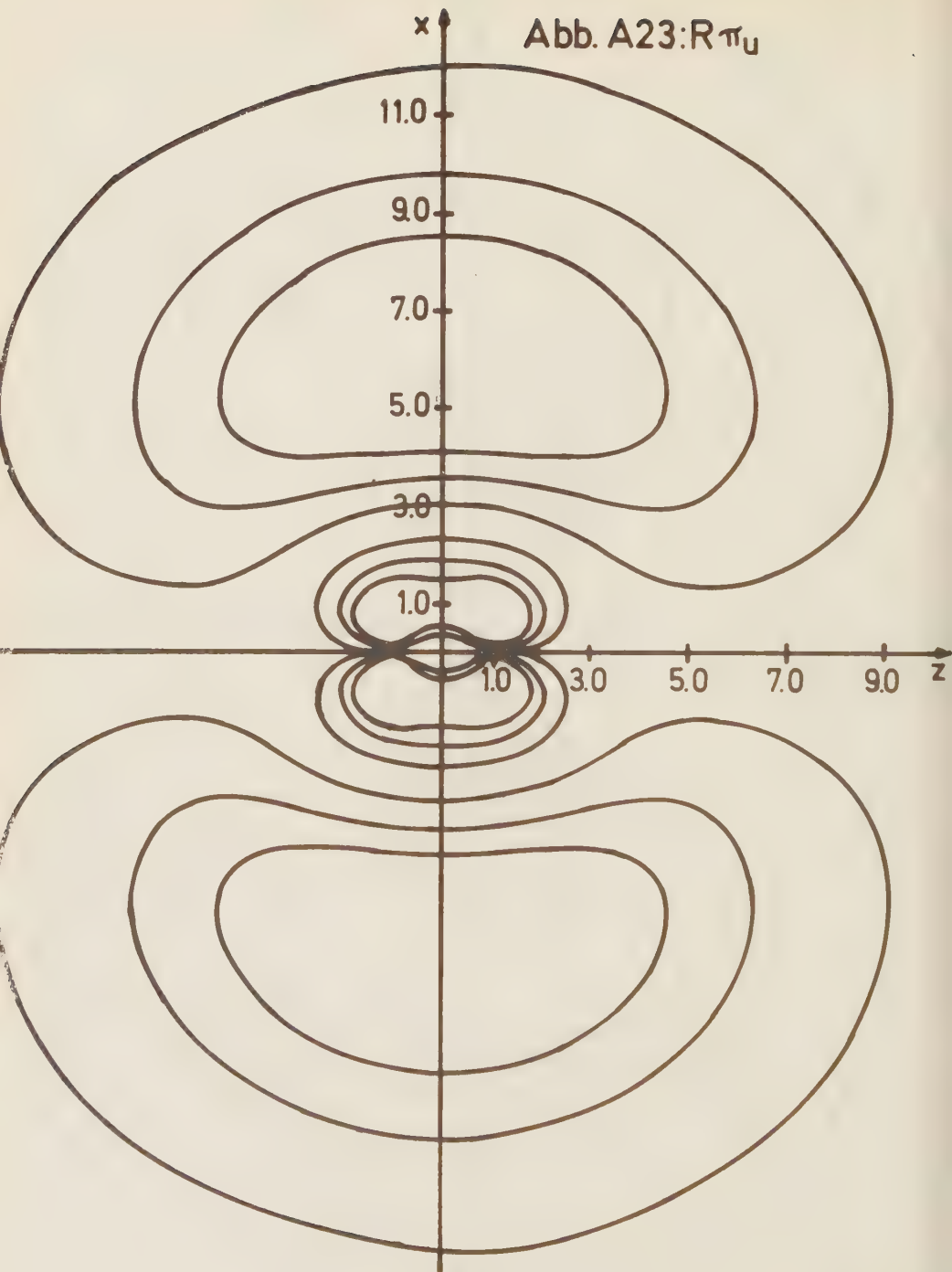


Abb. A24: $R\pi_g$

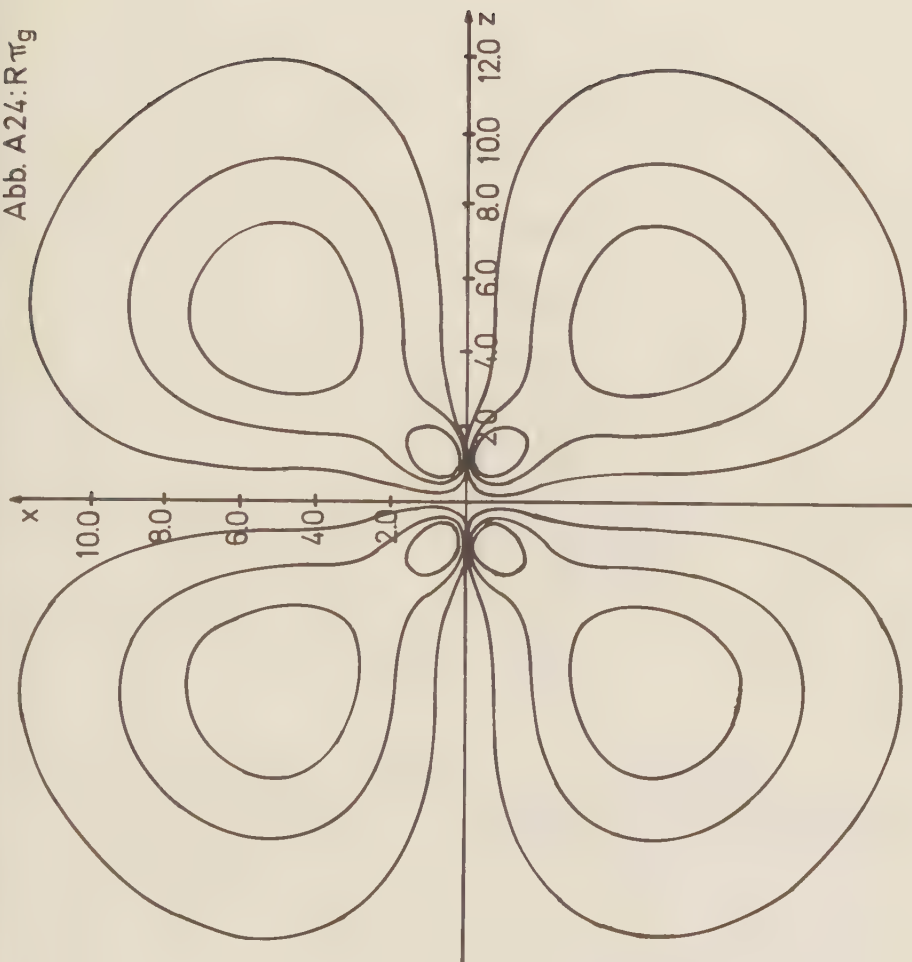
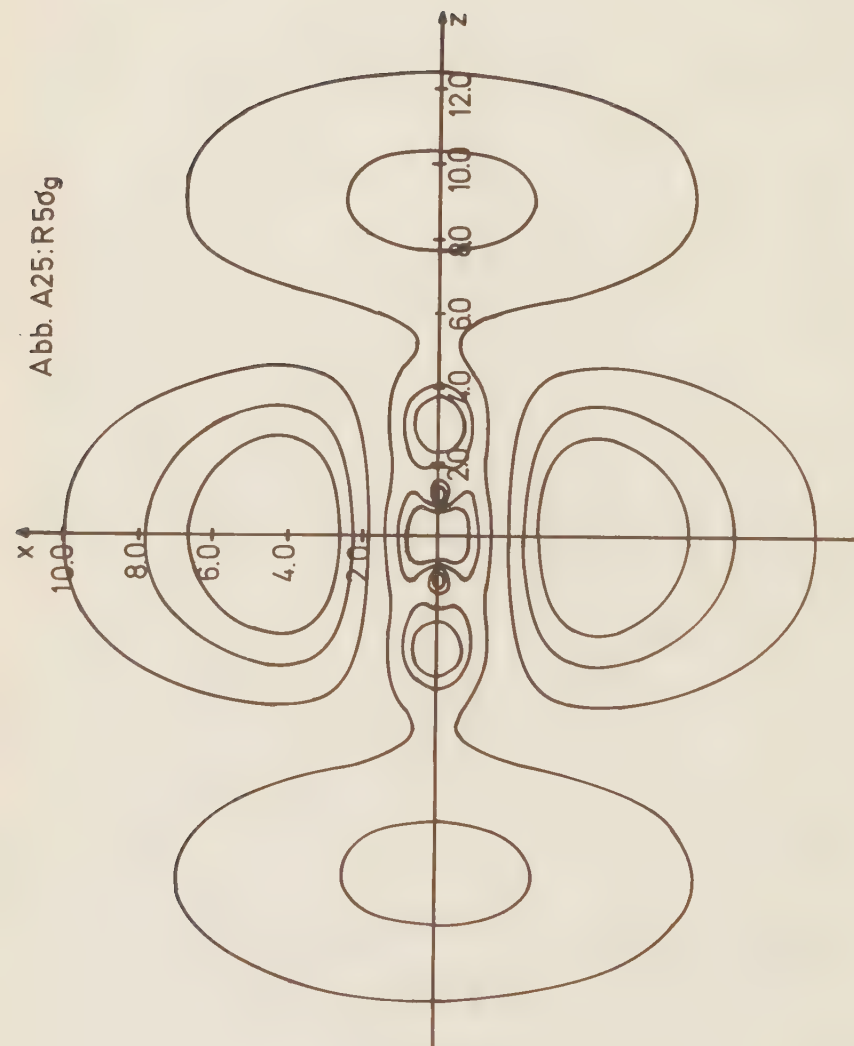


Abb. A25: R5σg



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Professor S. D. Peyerimhoff am Institut für Theoretische Physik in Gießen und am Institut für Physikalische Chemie in Mainz angefertigt.

Lebenslauf

Ich wurde am 11. August 1944 in Laubach, Kreis Gießen, geboren. Meine Eltern sind Dr. G. W. Kammer, Studienrat, gefallen 1944, und Frau G. Kammer, geb. Dortants. An Ostern 1951 wurde ich in der Volksschule Bettenhausen, Kreis Gießen, eingeschult, während des vierten Schuljahres besuchte ich die Pestalozzi-Schule in Gießen. An Ostern 1955 trat ich in das Landgraf Ludwig-Gymnasium in Gießen ein. An dieser Schule legte ich im Februar 1964 die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester 1964 begann ich das Studium der Physik an der Justus Liebig-Universität in Gießen. Die Vordiplomprüfung bestand ich dort im Mai 1966. Meine Diplomarbeit führte ich unter Anleitung von Herrn Professor Kockel am Institut für Theoretische Physik der Justus Liebig-Universität in Gießen aus. Sie hatte das Thema: Näherungsweise Berechnung des Azetylenmoleküls im Grundzustand. Die Diplomprüfung in theoretischer Physik mit den Wahlfächern Kernphysik und Mathematik bestand ich im März 1969. Seit April 1969 arbeite ich an der vorliegenden Arbeit.

Im Sommer 1969 nahm ich an einem fünfwöchigen Kurs für Quantenchemie der Universität Uppsala in Schweden und Norwegen teil. Zur Mitarbeit an den Äthylenberechnungen (52) hielt ich mich von Februar bis Anfang Mai 1970 an der Universität von Nebraska in Lincoln, USA, auf.

Seit Mitte Mai 1970 bin ich Verwalter einer Assistentenstelle am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz, wo ich auch die vorliegende Arbeit zu Ende führte. Eine vorläufige Diskussion der in Abschnitt fünf dieser Arbeit berechneten Potentialkurven wurde in den Chemical Physics Letters 529, 6, (1970) veröffentlicht.

Frau Professor Peyerimhoff und Herrn Professor Buenker danke ich für ihr Interesse an der Arbeit, für die vielen klärenden Diskussionen bei ihrer Durchführung und dafür, daß sie ihre Rechenprogramme zur Verfügung stellten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanzielle Unterstützung während der Durchführung der Arbeit zu Dank verpflichtet. Frau Buenker danke ich für das Zeichnen der Abbildungen, meinen Schwestern Frau Müller und Frau Raßmann bin ich für die Hilfe bei den Schreibarbeiten dankbar.

Die Rechnungen wurden an den Rechenanlagen der Universitäten Gießen, Marburg und Mainz und am Rechenzentrum der Kernforschungsanlage in Jülich ausgeführt.

2. Zielsetzung

Das Ziel dieses Projekts ist es, die verschiedenen Aspekte der...

Die Aufgabenstellung besteht darin, die folgenden Punkte zu klären:

- 1. Die Bedeutung der...
- 2. Die verschiedenen...
- 3. Die...

Die Ergebnisse der Untersuchung werden in der folgenden Tabelle dargestellt:

Parameter	Wert
...	...
...	...
...	...

Die Ergebnisse zeigen, dass die...

